

Chelatstabilisierte Aryl-Komplexe der Seltenerdmetalle

- Synthese und katalytische Anwendung -

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Oliver Thomas

aus

Engelskirchen

Marburg/Lahn 2011

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Mai 2008 bis zum Juni 2011 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der Arbeitsgruppe und unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Als Dissertation am _____angenommen.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Martin Bröring

Tag der mündlichen Prüfung:_____

Für meine Eltern

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.

Man muss sie für fertig erklären,

wenn man nach Zeit und Umständen

das Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe, „Italienreise“ (1787)

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die facettenreiche Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und intensive Betreuung, aber auch für den gewährten wissenschaftlichen Freiraum während der Entstehung dieser Arbeit. Seine aufmunternden und anspornenden Worte in Zeiten so mancher Rückschläge haben mich schlussendlich stets nach vorne blicken lassen. Prof. Dr. Martin Bröring danke ich ganz herzlich für die Übernahme des zweiten Gutachtens dieser Arbeit. Prof. Dr. Andreas Greiner und Prof. Dr. Eric Meggers danke ich für die Bereitschaft ebenfalls an meiner Disputation teilzunehmen.

Mein besonderer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sundermeyer für die kollegiale und auch freundschaftliche Atmosphäre und eine wundervolle Zeit während meiner Diplom-, und Promotionsarbeit. Zu dem Gelingen der schriftlichen Arbeit haben Fabian Schröder, Paul Kübler, Noa Hangaly und Julius Kögel durch ihre sorgfältige Durchsicht und ihre kreativen Anregungen einen großen Beitrag geleistet. Meiner, in erster Linie langjährigen, guten Freundin aber auch Kollegin Nina Hillesheim möchte ich abseits der unzähligen fachlichen Diskussionen über Skype während dem Entstehen dieser Arbeit auch für ihre ansteckende Energie und Lebensfreude sowie viele schöne Erlebnisse während meiner Zeit in Marburg danken.

Michael Elfferding und Wolf Schorn möchte ich neben ihren herausragenden Qualitäten als Kollegen und Chemiker für die unzähligen, mehr oder weniger tiefgründigen Dialoge danken. Marcus Harrer danke ich für die Erweiterung meines musikalischen Horizontes sowie seine Unterstützung in vielen Computerfragen. Benjamin Oelkers möchte ich ganz herzlich für die teilweise umfangreiche und zeitintensive Hilfe bei einigen Strukturlösungen danken.

Den inzwischen ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Alexander Petrov, Thomas Linder, Nuri Abacilar und Daniel Gaess möchte ich für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe sowie ihre unermüdliche Bereitschaft, ihr fachliches Wissen und ihre Erfahrung mit mir zu teilen, danken. Auch Irene Barth möchte ich hierfür, aber auch für die Versorgung mit allen, im Labor benötigten Utensilien sowie den für diese Arbeit unerlässlich absoluierten Lösungsmitteln ganz herzlich danken. Weiterhin gilt mein Dank meinen Vertiefungsstudenten Kamila Franke, Julian Hegemann, Silas Böttger und Paul Kübler, sowie Benjamin Weiler, dessen Bachelorarbeit ich betreuen durfte - alle haben einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Marion Stricker, Elisabeth Seikel und Axel Braam danke ich für viele schöne gemeinsame Stunden in und außerhalb des Labors sowie für viele angeregte Gespräche.

Prof. Dr. Andreas Greiner und Prof. Dr. Seema Agarwal danke ich für ihre engagierte Diskussionsbereitschaft in Fragen der Polymerisationskatalyse und Polymeranalytik. Auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppen möchte ich für viele

wertvolle Hilfestellungen, insbesondere Katrin Bubel für die Durchführung der GPC-Messungen und Ilka Elisabeth Paulus für die Einführung in die TGA und DSC-Analyse bedanken. Den Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie, besonders der NMR-Abteilung und der Abteilung für Kristallstrukturanalyse danke ich ganz herzlich für den herausragenden Service und die zahlreichen Hilfestellungen bei verschiedensten Problemen.

Der Fa. CHEMETALL, besonders Dr. Peter Rittmeyer und Dr. Ullrich Wietelmann möchte ich für die zahlreichen Spenden verschiedener Lithiumorganyle sowie die hilfreichen Diskussionen im Rahmen unserer Kooperation danken.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern, Marlies und Rolf-Dietrich Thomas für den Rückhalt, das Verständnis und die Unterstützung in jeder Hinsicht ganz herzlich bedanken.

Publikationen:

A.R. Petrov, **O. Thomas**, K. Harms, K.A. Ruvanov, J. Sundermeyer, Dramatic enhancement of the stability of rare-earth metal complexes with *a*-methyl substituted *N,N*-dimethylbenzylamine ligands, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2738-2746.

Patent:

J. Sundermeyer, A.R. Petrov, **O. Thomas**, *Ortho*-metallated, chelate-stabilized Benzylamines of the rare earth elements. PCT Int. Pat. Appl. WO 2009/067999

Poster:

O. Thomas, A.R. Petrov, J. Sundermeyer, Dramatic enhancement of the stability of rare earth metal complexes with *a*-methyl substituted *N,N*-dimethylbenzyleamine Ligands, *XXIII Tage der Seltenen Erden, Terrae Rarae* **2010**, Bayreuth, Deutschland.

O. Thomas, A.R. Petrov, J. Sundermeyer, Homoleptic Aryl complexes of the rare earth metals, *7 ICfE Cologne incorporating XXII. Tage der Seltenen Erden Terrae Rarae* **2009**, Köln, Deutschland.

A.R. Petrov, **O. Thomas**, J. Sundermeyer, Homoleptic aryl complexes of the rare earth metals, *XXI Tage der Seltenen Erden, Terrae Rarae* **2008**, Bochum, Deutschland.

A.R. Petrov, **O. Thomas**, J. Sundermeyer, New homoleptic *tris*-aryl complexes of the rare earth metals, *XX. Tage der Seltenen Erden, Terrae Rarae* **2007**, Bonn, Deutschland.

TABELLARISCHER LEBENSLAUF

Name:	Oliver Thomas	
Geburtsdatum:	28. November 1981	
Geburtsort:	Engelskirchen	
Staatsangehörigkeit:	deutsch	
Familienstand:	ledig	
Schulbildung:	Juni 1988 bis Juni 1992	Katholische Grundschule in Köln- Dellbrück
	August 1992 bis Juni 2001	Johann-Gottfried Herder Gymnasium in Köln-Buchheim Abschluss: Abitur (Note: 2.9)
Zivildienst	Juli 2001 bis Mai 2002	Zivildienst in der Kursana Residenz in Bergisch Gladbach
Studium:	Oktober 2002 bis April 2008	Studium der Chemie (Dipl.) an der Philipps-Universität Marburg
	April 2008	Abschluss als Diplom-Chemiker
	Mai 2008 bis Mai 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps- Universität Marburg im Rahmen der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sundermeyer

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Chelatstabilisierte Aryl-Komplexe der Seltenerdmetalle - Synthese und katalytische Anwendung -

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich gekennzeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen Prüfungszwecken gedient.

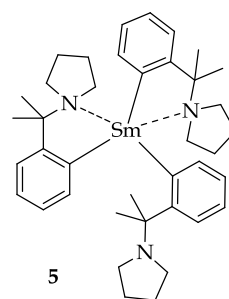
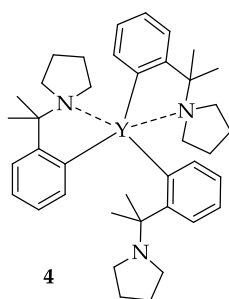
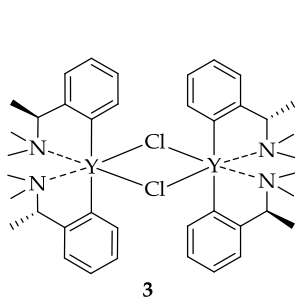
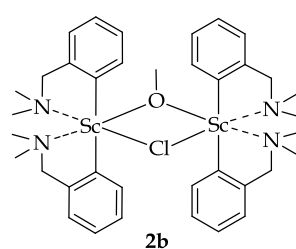
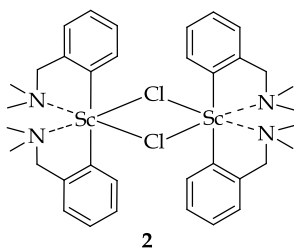
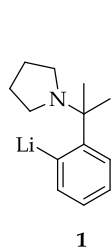
Marburg, den

(Ort, Datum)

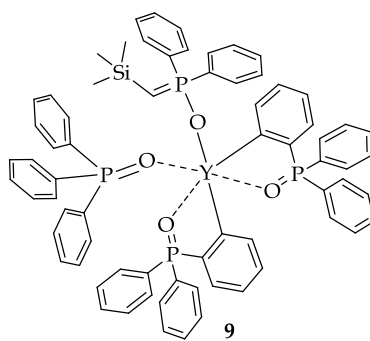
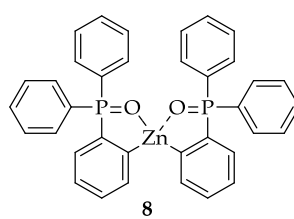
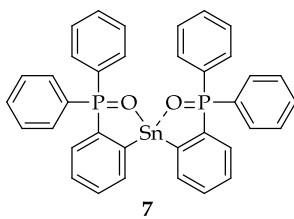
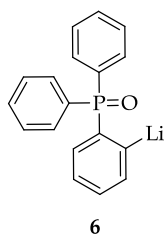
(Unterschrift mit Vor- und Zuname)

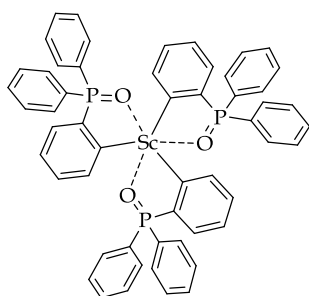
VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN

KAPITEL I:

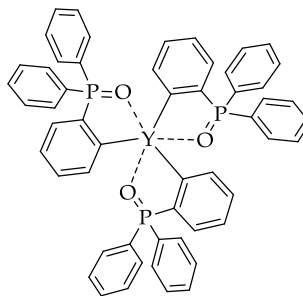


KAPITEL II:

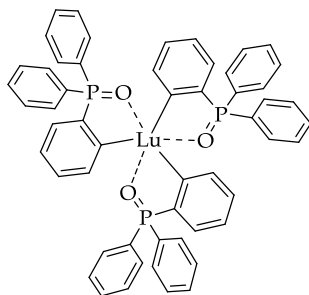




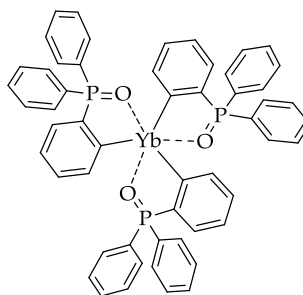
10



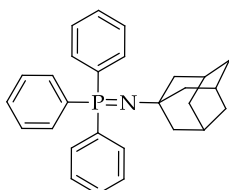
11



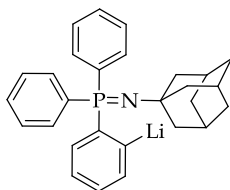
12



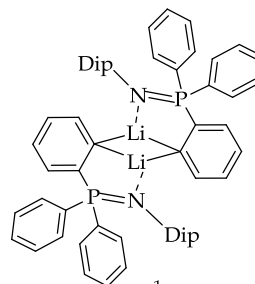
13



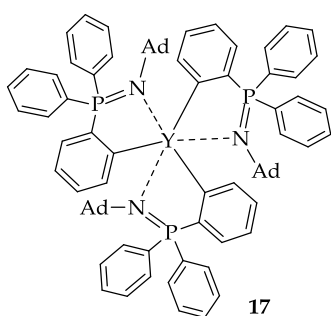
14



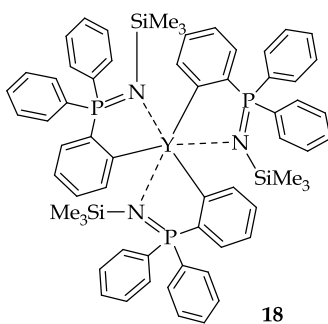
15



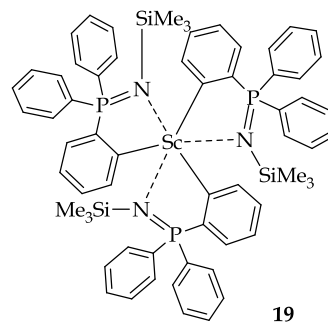
16¹



17



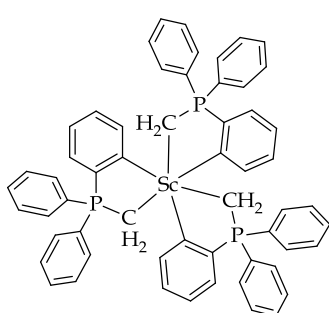
18



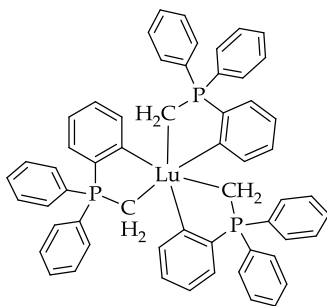
19

¹ Erstmalig beschrieben: Chan, K. T. K.; Spencer, L. P.; Masuda, J. D.; McCahill, J. S. J.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2004**, 23, 381-390.

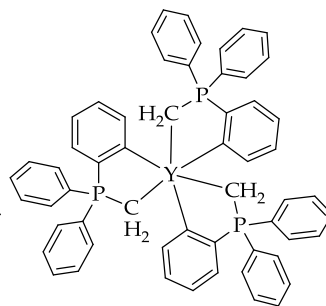
KAPITEL III:



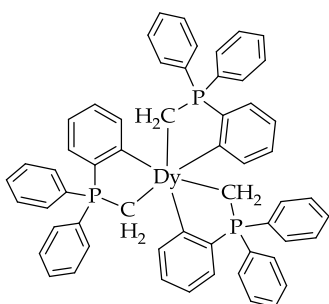
20



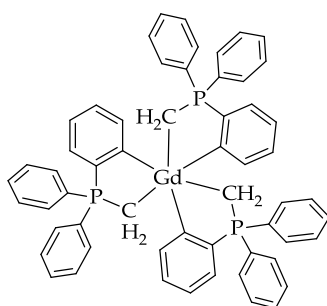
21



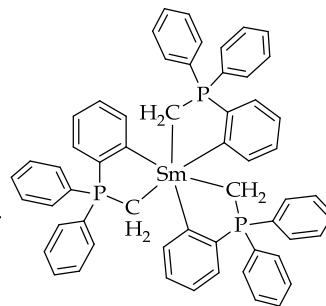
22



23

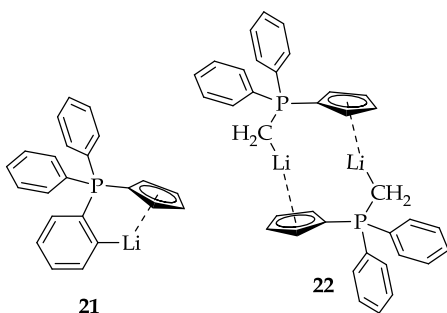


24

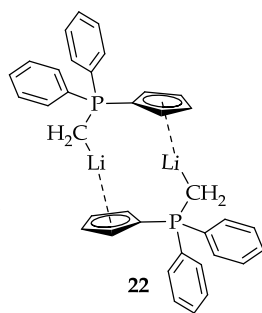


25

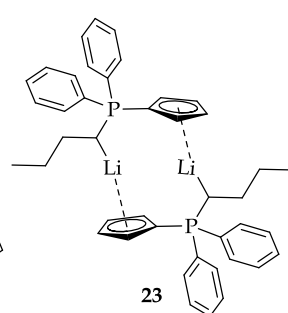
KAPITEL IV:



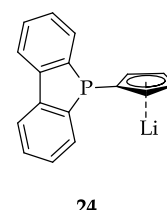
21



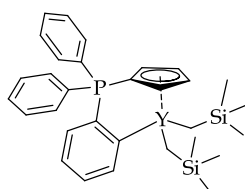
22



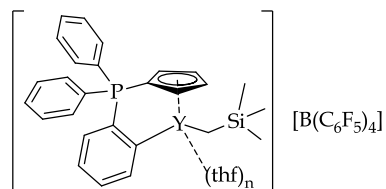
23



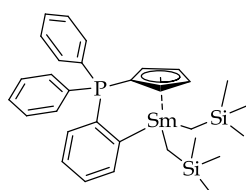
24



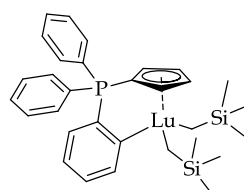
25



26



27



28

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ad	1-Adamantyl
Ar	Aryl-
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
Bu ₂ O	Di- <i>n</i> -butylether
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp [#]	Tetramethylcyclopentadienyl
CUDA	<i>N,N</i> -Dimethylcumylamin
cuda	<i>N,N</i> -Dimethylcumylamino-Ligand
CUPY	<i>N</i> -Cumylpyrrolidin
cupy	<i>N</i> -Cumylpyrrolidin-Ligand
D	Debye
d	<i>days</i> (Tage)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dip	Diisopropylphenyl-
DMBA	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin
dmbs	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamino-Ligand
DME	Dimethoxyethan
dme	Dimethoxyethan-Ligand
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
EN	Elektronegativität
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fa.	Firma
FD	Felddesorption
FT	Fourier Transformation
h	<i>hour</i> (Stunde)
HMDS	Hexamethyldisilylamin
hmbs	Hexamethyldisilylamido-Ligand
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
<i>i</i> Pr	Isopropyl-
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>p</i> -	<i>para</i> -
Ph	Phenyl-

phen	Phenanthrolin-Ligand
PhLi	Phenyllithium
PCL	Poly- ϵ -caprolacton
PLA	Polylactid
py	Pyridin-Ligand
SE	Seltenerdmetall
T	Temperatur
t	<i>time</i> (Zeit)
Tf	Trifluormethylsulfonat (Triflat)
TIBAL	Triisobutylaluminium
TMBA	<i>N,N,a</i> -Trimethylbenzylamin
tmba	<i>N,N,a</i> -Trimethylbenzylamino-Ligand
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Toluol
R	Rest
RT	Raumtemperatur
M	Metall
<i>m</i> -	<i>meta</i> -
MAS	<i>Magic angle spinning</i>
mbar	Millibar
Me	Methyl-
MeLi	Methylolithium
min	Minute(n)
mmol	Millimol
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
ODG	<i>ortho</i> -dirigierende Gruppe
ppm	<i>parts per million</i>
solv	Solvatmolekül
<i>t</i> BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
thf	Tetrahydrofuran-Ligand
THP	Tetrahydropyran
thp	Tetrahydropyran-Ligand
TPPO	Triphenylphosphinoxid
tpo	<i>ortho</i> -metalliertes Triphenylphosphinoxid
TPPM	Triphenylphosphinmethanid
tpm	<i>ortho</i> -metalliertes Triphenylphosphinmethanid
TPPS	Triphenylphosphinsulfid
TMP	Tetramethylpiperidin
vgl.	vergleiche
VT	<i>variable temperature</i>

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINE EINLEITUNG.....	1
----------------------------	---

KAPITEL I:

CHEMIE *ORTHO*-METALLIERTER BENZYLAMINDERIVATE

I. EINLEITUNG	15
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	17
Versuche zur Syntheseoptimierung des Cumylamins.....	17
Heteroleptische Diarylchlorido-Komplexe des Scandium und Yttrium.....	23
Homoleptische Arylkomplexe des cupy-Liganden.....	28
III. ZUSAMMENFASSUNG	35
IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....	38
Allgemeine präparative Techniken	38
Spektroskopische und analytische Methoden.....	38
NMR-Spektroskopie	38
Elementaranalyse	39
Kristallstrukturanalyse	39
Infrarot-Spektroskopie	39
Massenspektrometrie.....	39
Gelpermeationschromatographie (GPC)	40
Thermogravimetrische Analyse (TGA) & Differentialkalorimetrische Analyse (DSC)	40
Synthese literaturbekannter Verbindungen.....	40
Synthese neuer Verbindungen.....	41
N-Cumylpyrrolidin.....	41
Li(cupy) (1).....	41
[(dmba) ₂ Sc(μ -Cl)] ₂ (2).....	42
[(tmba) ₂ Y(μ -Cl)] ₂ (3)	42

[Y(cupy) ₃] (4).....	43
[Sm(cupy) ₃] (5).....	43

V. LITERATUR.....45

KAPITEL II:

CHEMIE ORTHO-METALLIERTER TRIPHENYL-OXIDO-, -SULFIDO- & - IMINOPHOSPHORANE

I. EINLEITUNG49

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION55

Lithiierung des Triphenylphosphinoxids (tppo) 55

Transmetallierung auf Zink und Zinn(II) 58

Syntheseversuche homoleptischer Seltenerdmetall-tppo-Komplexe über Salz- &
Alkaneliminierung 63

Darstellung homoleptischer Seltenerdmetall-Komplexe *via* one-pot-Synthese 71

Syntheseversuch analoger Triphenylphosphinsulfid-Komplexe 76

Syntheseversuch analoger, ortho-metallierter Triphenyliminophosphoran-Komplexe 78

III. ZUSAMMENFASSUNG85

IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....89

Synthese literaturbekannter Verbindungen..... 89

Synthese neuer Verbindungen..... 89

[*o*-LiC₆H₄(C₆H₅)₂P=O] (6) 89

[*o*-Sn(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₂] (7) 90

[*o*-Zn(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₂] (8)..... 90

[*o*-Sc(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₃] (10) 91

[*o*-Y(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₃] (11) 91

[*o*-Lu(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₃] (12) 92

[*o*-Yb(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₃] (13) 93

Partielle Deuterierung von Triphenylphosphinoxid..... 93

Syntheseversuch von [*o*-Y(C₆H₄(C₆H₅)₂P=S)₃]..... 94

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Ad}$ (14)	94
<i>o</i> -LiC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=N-Ad (15)	94

V. LITERATUR.....95

KAPITEL III:

CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN TRIPHENYLMETHYLIDENPHOSPHORANS

I. EINLEITUNG101

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION104

III. ZUSAMMENFASSUNG122

IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....125

Synthese literaturbekannter Verbindungen..... 125

Synthese neuer Verbindungen..... 125

[*o*-Y(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**22**) 125

[*o*-Sc(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**20**) 126

[*o*-Lu(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**21**) 126

[*o*-Dy(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**23**) 127

[*o*-Gd(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**24**) 127

[*o*-Sm(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**25**) 128

Syntheseversuch von Verbindung **22** ausgehend von [(C₆H₅)₃P-CH₃]Cl (**A**) 128

Syntheseversuch von Verbindung **22** ausgehend von [(C₆H₅)₃P-CH₃]Cl (**B**) 128

V. LITERATUR.....130

KAPITEL IV:

CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN TRIPHENYLCYCLOPENTADIENYLIDENPHOSPHORANS

I. EINLEITUNG	135
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	137
Lithiierungsversuche des Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans	137
Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit Seltenerdmetallalkylen	145
Synthese kationischer Spezies	153
Syntheseversuche von Phenyl- sowie Benzyl-Derivaten	155
III. ZUSAMMENFASSUNG	157
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	160
Synthese literaturbekannter Verbindungen	160
Synthese neuer Verbindungen	161
[<i>o</i> -LiC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=C ₅ H ₄] (21)	161
[LiCH ₂ (C ₆ H ₅) ₂ P=C ₅ H ₄] (22)	161
[<i>a</i> -LiC ₄ H ₈ (C ₆ H ₅) ₂ P=C ₅ H ₄] (23)	162
[Lithium-9-Cyclopentadienyl-9-phosphafluoren] (24)	162
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (25) (A)	162
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (25) (B)	162
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (25) (C)	163
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃)] [B(C ₆ F ₅) ₄] (26)	163
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (27) (A)	164
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (27) (B)	164
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (27) (C)	164
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28) (A)	165
Syntheseversuche weiterer Verbindungen des ortho-metallierten Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans	166
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28) (B)	166
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂]	166
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(C ₆ H ₅) ₂]	166
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂]	166

V. LITERATUR.....	167
--------------------------	------------

KAPITEL V: KATALYSEANWENDUNG

I. EINLEITUNG	171
----------------------------	------------

Seltenerdmetallkatalysierte ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen und Lactiden	171
Seltenerdmetallkatalysierte Polymerisation von Isopren.....	172

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	174
--	------------

Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton.....	174
Ringöffnende Polymerisation von <i>L,L</i> -Dilactid	177
Polymerisation von Isopren.....	179

III. ZUSAMMENFASSUNG	183
-----------------------------------	------------

IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....	185
--------------------------------------	------------

Synthesevorschriften.....	185
Poly- ϵ -caprolacton.....	185
Test auf lebende Polymerisation der ROP von ϵ -Caprolacton.....	185
Poly- <i>L</i> -lactid (A)	186
Poly- <i>L</i> -lactid (B).....	186
Polyisopren	187

V. LITERATUR.....	188
--------------------------	------------

ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG	191
---	------------

KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	199
--	------------

Die Seltenen Erden

Die Chemie der Seltenen Erden, zu denen die Metalle der 3. Gruppe sowie die Lanthanoide gezählt werden, ist verglichen mit der Organometallchemie anderer Übergangmetalle eine sehr junge Disziplin. Die einzigartigen, jedoch untereinander sehr ähnlichen Eigenschaften dieser 17 Elemente sind für die lange Phase der schrittweisen Entdeckung aller Seltenerdmetalle verantwortlich. Nachdem JOHANN GADOLIN 1794 mit der Entdeckung eines schwarzen Minerals, welches von ihm *Yttria* getauft wurde und mittlerweile als *Gadolinit* bekannt ist, den Grundstein dieser Chemie legte, konnte eine lückenlose Erforschung dieser Metalle erst 1907 mit der Entdeckung des letzten stabilen Elementes, Lutetium beginnen.¹ Bereits 1922 wurde über den Einsatz von katalytischen Mengen CeCl_3 in der Synthese von Diethylacetal berichtet.² Nachfolgend wurde sukzessive die Fähigkeit verschiedener SE(III)-Salze zur katalytischen Hydrolyse von Carbon- oder Phosphorsäureestern,³ der Decarboxylierung von Carbonsäuren,⁴ oder der Synthese von 4-substituierten 2,6-Dimethylpyrimidinen aus Acetonitril und sekundären Aminen entdeckt.⁵ Der eigentliche Einstieg in die Organometallchemie der Seltenen Erden gelang allerdings erst 1954, als die ersten Tris(cyclopentadienyl)-Seltenerdmetall Verbindungen von BIRMINGHAM und WILKINSON hergestellt wurden.⁶

Mittlerweile haben die Seltenen Erden in verschiedensten Bereichen ihre Anwendung gefunden (vgl. Abbildung 1).⁷ Neben den interessanten physikochemischen Eigenschaften dieser Elemente wurde schon früh ihr katalytisches Potential bemerkt.

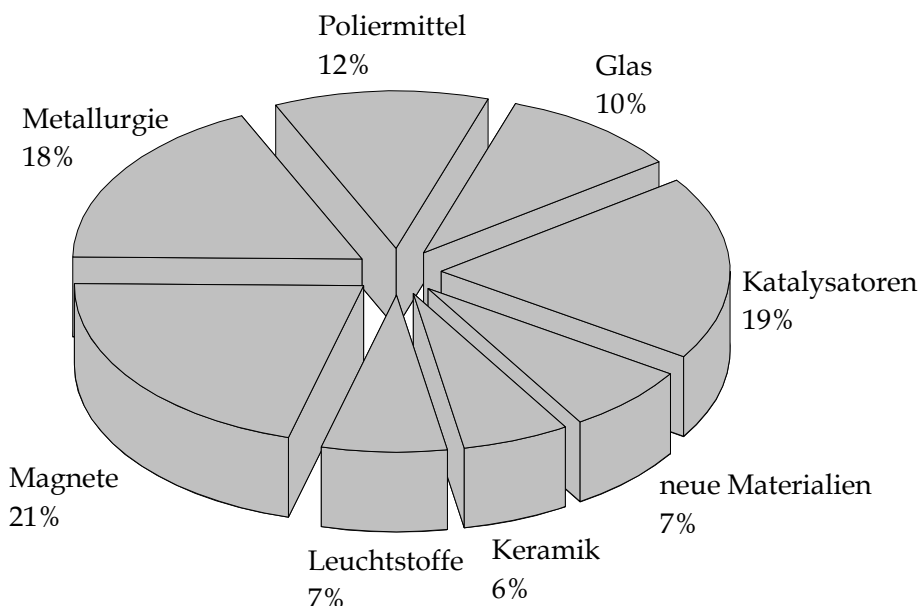


Abbildung 1: Hauptanwendungsgebiete der Seltenen Erden.⁷

In der Zwischenzeit ist die Katalyse organischer Reaktionen durch die Seltenen Erden zu einem facettenreichen Forschungsgebiet erwachsen. C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen wie die Polymerisation von α -Olefinen, 1,3-Dienen und funktionalisierten Olefinen, etwa MMA, finden sich genauso wie die ringöffnende Polymerisation von Lactonen oder die Copolymerisation verschiedenster Substrate in dem Repertoire durch Seltenerdmetalle katalysierter Reaktionen wieder.⁸

Ein Schlüsselschritt zu einer erfolgreichen Synthese katalytisch aktiver Systeme der Seltenen Erden ist häufig die Wahl des richtigen Vorläufers. So ist es nicht verwunderlich, dass die Bereitstellung definierter, gut charakterisierter Ausgangsverbindungen die wichtigste Voraussetzung für ein maßgeschneidertes Katalysatordesign darstellt. Ebenso wichtig ist die detaillierte Kenntnis der Beziehung von Struktur und Reaktivität dieser Verbindungen. Diese ist gerade im Bereich der Seltenen Erden eng mit der Größe des jeweiligen Kations und dessen LEWIS-Azidität verknüpft. Aufgrund der vergleichsweise großen Ionenradien und der primär ionischen SE-R-Bindung (R = C, N, O, S) neigen diese Metalle dazu, für Übergangsmetalle ungewöhnlich hohe Koordinationszahlen (KZ = 8-12) auszubilden.⁹ Dies führt einerseits häufig zu der Bildung von *at*-Komplexen aber auch zu intramolekularer C-H-Aktivierung an den Liganden. Aufgrund dieser Tendenz werden besondere Ansprüche an die Liganden der organometallischen Ausgangsverbindungen gestellt. Der sterische Anspruch muss dem Kation eine ausreichende Stabilisierung und Abschirmung bieten, um die Metallat-Komplexbildung zu unterbinden.

Die Auswahl der etablierten Präkursoren ist jedoch noch immer begrenzt. Neben den in der Regel für Salzeliminierungsreaktionen verwendeten Halogeniden, die häufig als Ethersolvate eingesetzt werden,¹⁰ stehen für σ -Bindungsmetathesen homoleptische Amide, Alkyle, Benzyl- und Aryl-Verbindungen zur Verfügung.

Homoleptische Amido-Komplexe der Seltenerdmetalle

Die rein anorganischen Amide des Typs $[\text{SE}(\text{NH}_2)_3]$ der Seltenen Erden (SE = La, Sm, Y, Yb)¹¹ besitzen aufgrund der unkomfortablen Zugänglichkeit nur einen geringen Stellenwert als Ausgangsverbindung. Alkylsubstituierte Amido-Liganden finden sich zum Beispiel in den Tris(diisopropyl)amido-Verbindungen $[\text{SE}(\text{N}i\text{Pr}_2)_3(\text{thf})_n]$ (SE, n = Y, 0; Yb, 0; Nd, 1)¹² oder den zyklisch substituierten Tetramethylpiperidinato-Komplexen $[\text{SE}(\text{tmp})_3(\text{thf})_n]$ (SE, n = Y, 0; Ce, 0 oder 1) wieder.¹³ Auch die Anilido-Verbindungen $[\text{SE}(\text{NH-Dip})_3(\text{thf})_n]$ (SE, n = Y, 2; Yb, 2; Nd, 3) haben bislang nur ein geringes Maß an Aufmerksamkeit erlangt.¹¹ Allgegenwärtig scheinen hingegen die homoleptischen Tris(hexamethyldisilylamido)-Verbindungen $[\text{SE}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$, welche für die komplette Bandbreite der Seltenen Erden verfügbar sind und gut zugängliche, durch Sublimation isolierbare Vorläufer darstellen.^{11,14} Eine sterisch weniger abgeschirmte Variante dieser Silylamide stellen die Tris(tetramethyldisilylamido)-

Komplexe $[\text{SE}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_3(\text{thf})_n]$ (SE , $n = \text{Sc}, 1; \text{Y}, 1, 2; \text{La}, 2; \text{Lu}, 2; \text{Er}, 2; \text{Nd}, 2$) dar.¹⁵ Die Bereitschaft, Metallat-Komplexe auszubilden ist bei den sterisch anspruchsvollen Silylamiden im Vergleich zu den Alkylamiden vergleichsweise gering. Allerdings bedingt die gute Abschirmung zugleich auch eine verminderte kinetische Basizität, welche gemeinsam mit dem Radius des Kations stetig abnimmt.

*Homoleptische Seltenerdalkyl-Komplexe*¹⁶

Eine der wichtigsten Funktionalitäten in der Seltenerdmetall-basierten Katalyse stellt mit Sicherheit die Metall-Alkyl- σ -Bindung dar. Diese stark polare Bindung zu stabilisieren zählt immer noch zu den großen Herausforderungen dieser Chemie. Die kleinste und reaktivste mögliche Einheit, das Methylanion wurde bisher nur in polymeren $[\text{SEMe}_3]_n$ ($\text{SE} = \text{Y}, \text{Lu}$) gefunden.¹⁷ Aufgrund der außerordentlich geringen Löslichkeit dieser Verbindung konnte eine Charakterisierung nur durch FT-IR- und MAS-NMR-Spektroskopie erfolgen, womit die genaue Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Eine Stabilisierung molekularer Methylverbindungen kann allerdings durch Maskierung mit AlMe_3 in Form von Tris(tetramethylaluminat)-Komplexen erreicht werden. Verbindungen des Typs $[\text{SE}(\text{AlMe}_4)_3]$ sind für alle Seltenerdmetalle bekannt, sowie, im Falle von Lanthan auch mit Ethylresten als $[\text{La}(\text{AlEt}_4)_3]$.¹⁸ Sterisch besser abschirmende Alkylanionen wie der Neopentylrest sind bereits in der Lage kleine Kationen in homoleptischen Alkylkomplexen zu stabilisieren ($[\text{SE}(\text{CH}_2\text{tBu})_3(\text{thf})_2]$; $\text{SE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Yb}$).^{19,20}

Die isostrukturellen Trimethylsilylmethylen-Komplexe des Typs $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ ($\text{SE} = \text{Sc},^{19} \text{Y},^{19,21} \text{Lu},^{22} \text{Yb},^{22,23} \text{Tm},^{22} \text{Er},^{23} \text{Tb}^{23} \& \text{Sm}^{24}$) sind für mittlere bis späte f -Metalle bekannt und gut charakterisiert. Diese Alkylverbindungen stellen aufgrund der etablierten Synthese, der kommerziellen Verfügbarkeit der Edukte und ihrer guten Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln die verbreitetste Klasse der Alkylvorläufer dar. Der Dimethylphenylsilylmethylen-Ligand wurde erst in der jüngeren Vergangenheit (erstmalig 2002) in der Synthese homoleptischer Seltenerd-Alkylkomplexe eingesetzt. Isoliert wurden seit dem die $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_2]$ -Komplexe des Scandiums und Yttriums.²⁵ Die analogen Lutetium und Thulium-Verbindungen wurden aufgrund der unerwartet geringen Stabilität ausschließlich *in situ* bei -79°C generiert und weiter umgesetzt.²⁶ Die großen Nachteile dieser Ausgangsverbindungen gegenüber den Trimethylsilylmethylen-Derivaten liegen in dem hohen Siedepunkt des Protolyseproduktes PhSiMe_3 (170°C), welches bei Alkaneliminierungsreaktionen gebildet wird und der zwangsweise vorgeschalteten Synthese des nicht kommerziell erhältlichen $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$.

Ein weiterer erfolgreicherer Ansatz zur Darstellung stabiler homoleptischer Seltenerd-Alkylverbindungen konnte durch die Verwendung des Bis(trimethylsilyl)methylen-Liganden dokumentiert werden. Hieraus resultierten die ersten solvensfreien Trialkyle der Seltenen Erden. Die Verbindungen

$[\text{SE}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (SE = Y,²⁷ La,²⁸ Ce,²⁹ Pr,³⁰ Nd,³⁰ Sm,²⁸ Er,³¹ Lu²⁷) decken den gesamten Bereich der Ionenradien dieser Elementgruppe ab.

*Homoleptische Seltenerdbenzyl-Komplexe*¹⁶

In den 80er Jahren wurde ein weiterer Versuch unternommen, definierte homoleptische Ausgangsverbindungen insbesondere für die frühen Seltenerd-Metalle bereit zu stellen. Durch Umsetzung von Benzylkalium mit den Seltenerd-Halogeniden konnten mit den Tribenzylkomplexen $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ (SE = Sc, Y, La,³² Lu, Nd^{32,33}) Beispiele für das gesamte Größenspektrum der Seltenerd-Kationen isoliert und vielfach kristallographisch charakterisiert werden (SE = Sc, Y, La, Nd).^{34,35} Durch Substitution an dem Aromaten wurden zusätzlich besser lösliche Derivate wie $[\text{La}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu})_3(\text{thf})_3]$ ³⁵ oder $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-Me}_2)_3(\text{thf})_3]$ ³⁶ generiert.

Mit Einführung einer chelatisierenden Dimethylamino-Gruppe in der *ortho*-Position eines Benzylrestes durch MANZER *et al.* konnte eine erhebliche Steigerung der thermischen Stabilität erreicht werden. Die solvatreien Verbindungen des Typs $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2)_3]$ (SE = Sc,³⁷ Y,^{38,39} La,³⁸ Lu,³⁹ Yb,³⁵ Ho,³⁵ Dy,³⁵ Gd,³⁹ Sm,^{35,39} Nd,³⁵ Pr³⁹) lassen sich über mehrere Monate in toluolischer Lösung bei Raumtemperatur nahezu zersetzungsfrei lagern. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt über Salzeliminierung ausgehend von $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2$ oder wie von HARDER *et al.* etabliert dem entsprechenden Kaliumsalz und den Seltenerd-Halogeniden.³⁸

*Homoleptische Seltenerdphenyl-Komplexe*¹⁶

Die ersten homoleptischen Phenyl-Komplexe der Seltenerdmetalle wurden 1968 von HART und SARAN vorgestellt. Die polymeren Verbindungen $[\text{SEPh}_3]_n$ (SE = Sc, Y) sind in Benzol sowie Diethylether gänzlich unlöslich.^{40,41} Die in THF mäßig löslichen Verbindungen wurden durch Reaktion des entsprechenden Chlorids mit Phenyllithium in einer THF/Et₂O-Mischung hergestellt und IR-spektroskopisch sowie über Elementaranalyse und Derivatisierungsreaktionen charakterisiert. Im Vakuum, so wurde berichtet zeigen sie bis 140 °C keine Zersetzung. Durch BOCHKAREV *et al.* konnten *via* Redox-Metallierung mit HgPh_2 und BiPh_3 weitere Phenyl-Verbindungen der dreiwertigen Seltenen Erden ($[\text{SEPh}_3(\text{thf})_3]$, SE = Ho, Er Tm, Yb) synthetisiert werden.^{42,43} Sie zeigen in aliphatischen Lösungsmitteln keine, in Aromatischen mäßige und in THF gute Löslichkeit. Generell ist die Verfügbarkeit dieser Verbindungsklasse aber auf die mittleren bis späten *f*-Metallkationen begrenzt, da die frühen Seltenen Erden stets zu Metallat-Komplexen in Form von $\text{Li}[\text{SEPh}_4]$ (SE = Pr, La) reagieren.^{41,44} Eine strukturelle Charakterisierung konnte erst 30 Jahre später anhand von $[\text{ScPh}_3(\text{thf})_2]$ vorgenommen werden.⁴⁵ Verwandte, neutrale Scandium- und Lutetium-Phenyl-Komplexe wurden auch mit *para*-Methyl- bzw. mit *para*-Ethyl-substituierten Phenylliganden erhalten.⁴⁶ Während sich $[\text{ScPh}_3(\text{thf})_2]$ bei Raumtemperatur in

Lösung unter Freisetzung von Benzol zersetzt, kann die Verbindung in Substanz bei -35 °C über mehrere Monate gelagert werden.⁴⁵ Die [SEPh₃(thf)₃] Verbindungen des Erbium und Thulium zeigen hingegen in Substanz gemäß den Autoren erst ab Temperaturen von 95 °C Zersetzung.⁴² Wenige Beispiele dokumentieren bis heute die Stabilisierung von Seltenerdmetall-Phenylkomplexen durch sperrige Coliganden wie zum Beispiel Tris(pyrazolyl)borate in der Verbindung [Tp^{Me}YPh₂(thf)] (Tp^{Me} = Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borhydrid), was generell für eine hohe Empfindlichkeit dieser Substanzklasse spricht.⁴⁷

Auch bei Arylkomplexen waren es MANZER *et al.*, die das Konzept der Chelatstabilisierung einführten. Die Applikation einer *ortho*-ständigen Dimethylaminomethylen-Gruppe führte 1978 zu der erfolgreichen Synthese der solvensfreien, homoleptischen Verbindung [Sc(dmmba)₃].³⁷ Die Palette wurde 1984 durch WAYDA *et al.* mit [SE(dmmba)₃] (SE = Lu, Yb, Er) erweitert, wovon [Lu(dmmba)₃] strukturell charakterisiert werden konnte.^{48,49} Versuche analoge Verbindungen der größeren Elemente der Seltenen Erden (SE = Pr, Nd, Sm, Tb) zu isolieren schlugen allerdings fehl.⁴⁸ Durch TEUBEN *et al.* konnte 1989 mit [Y(dmmba)₃] ein weiterer Beitrag zu dieser Verbindungsklasse geleistet werden, womit die Grenze der Stabilisierungsfähigkeit des dmmba-Liganden hinsichtlich der Kationengröße erreicht wurde.⁵⁰

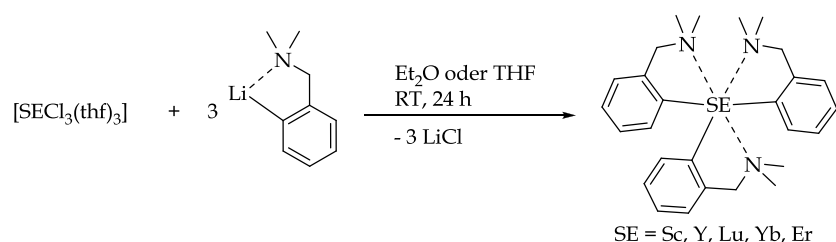


Abbildung 2: Synthese der homoleptischen dmmba-Komplexe.⁴⁸⁻⁵⁰

Im eigenen Arbeitskreis wurde dieses Konzept erneut aufgegriffen und weiterentwickelt.^{51,52} Mit sukzessiver Substitution der benzyliischen Protonen dieses Ligandgrundgerüsts durch Methylgruppen, konnten sterisch wesentlich anspruchsvollere Liganden bereitgestellt werden (vgl. Abbildung 3). Dadurch wurde es möglich homoleptische Arylkomplexe großer Seltenerdmetall-Kationen bis hin zu Neodym zu synthetisieren. Ein weiterer Vorteil der modifizierten Liganden liegt in der verbesserten Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Anwendung finden diese Komplexe, wenn thermisch robuste, salz- und solvatreie Vorläufer gefordert sind.^{53,54} Bei erhöhten Temperaturen sind diese kinetisch stabilisierten Ausgangsverbindungen in der Lage sogar gering CH-azide Substrate selektiv zu deprotonieren.⁵³

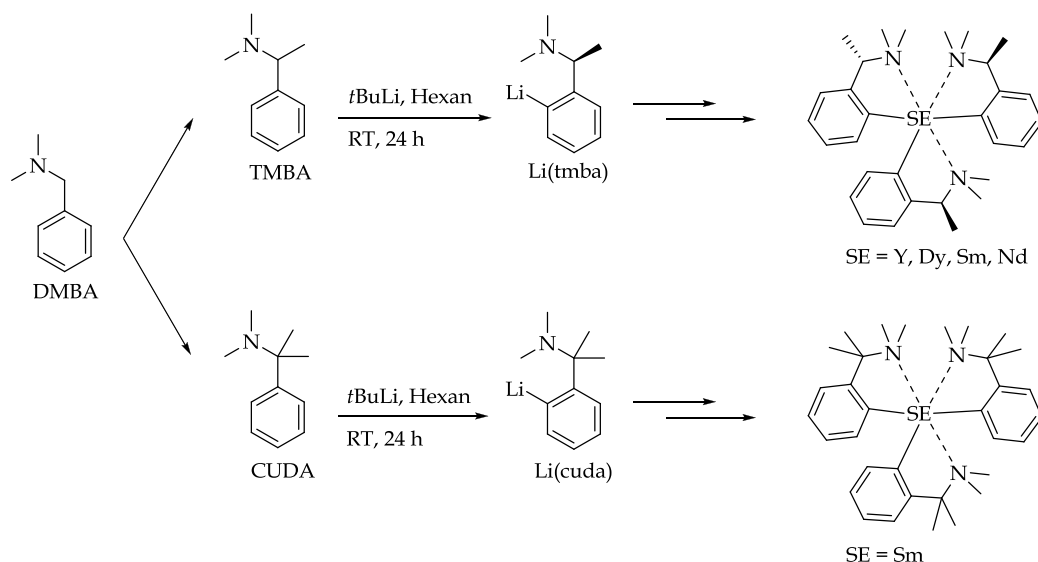


Abbildung 3: Entwicklung sterisch anspruchsvollerer Liganden auf Basis des DMBA-Grundgerüsts, sowie deren weitere Umsetzung (DMBA: *N,N*-Dimethylbenzylamin; TMBA: *N,N,a*-Trimethylbenzylamin; CUDA: *N,N*-Dimethylcumylamin).

Neben dieser etablierten Verbindungsklasse sind homoleptische chelatstabilisierte Arylverbindungen der Seltenen Erden in der Literatur nur vereinzelt vertreten. Ein Beispiel hierfür sind die 1998 beschriebenen homoleptischen 2,6-Diisopropylphenylether-Komplexe des Lanthans und Samariums (vgl. Abbildung 4), welche sich aus substöchiometrischen 1:1-, beziehungsweise 1:2-Umsetzungen des Metallchlorids mit dem entsprechenden Li-Arylether erhalten lassen. Stöchiometrische Verhältnisse der Edukte führen in diesem Fall zu *at*-Komplexen der Art $\text{Li}[\text{SE}(2,6-(i\text{PrO})_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (SE = La, Sm).⁴⁴

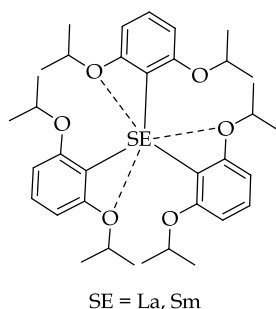


Abbildung 4: Homoleptischer Seltenerdmetall-Phenylether-Komplex.⁴⁴

Das Konzept der chelatstabilisierten Arylverbindungen birgt klare Vorteile gegenüber reinen Phenyl- oder Alkylverbindungen in der Chemie der Seltenen Erden. Das Kation wird durch die Chelatfunktion zusätzlich koordinativ abgesättigt, was die Bildung von Addukten mit Donormolekülen oder auch von *at*-Komplexen weitestgehend unterbindet. Zudem wird die thermische Stabilität drastisch erhöht, wodurch die Handhabbarkeit als Ausgangsverbindung verbessert und die Lagerung erleichtert wird. Die Blockierung weiterer Koordinationsstellen und die starre Konformation der Chelatbrücke können intramolekulare Zersetzungsreaktionen wie die β -H-Eliminierung kinetisch hemmen, wodurch ein

zusätzlicher Beitrag zu der Stabilität geleistet wird. Eine weitere attraktive Gemeinsamkeit der chelatisierenden Arylliganden kommt der Eduktsynthese zugute. Durch die LEWIS-basische Chelatfunktion lassen sich über das Prinzip der *ortho*-dirigierten Lithiierung komfortabel Aryl-Lithiumsalze generieren, die etablierte Vorläufer für Salzeliminierungsreaktionen darstellen.

Ortho-dirigierte Lithiierung von Aromaten

Während auf dem Wege der klassischen elektrophilen aromatischen Substitution gemeinhin verschiedene Regioisomere erhalten werden, stellt die *ortho*-dirigierte Metallierung an substituierten Aromaten ein hochselektives Verfahren zur regioselektiven Einführung von Elektrophilen dar. 1939 und 1940 wurde die dirigierende Wirkung LEWIS-basischer Substituenten erstmalig von GILMAN *et al.* und WITTIG *et al.* in unabhängigen Arbeiten am Beispiel der Umsetzung von Anisol mit *n*-Butyllithium beobachtet.⁵⁵ Damit war der Grundstein für ein neues Synthesekonzept in der Chemie aromatischer, aber auch nicht aromatischer Systeme gelegt.⁵⁶ Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet folgten rasch.⁵⁷

Grundlegende Voraussetzung für die kinetisch kontrollierte *ortho*-Deprotonierung ist eine LEWIS-basische Funktionalität, welche in der Lage sein muss, die Lithiumbase zu präkoordinieren und sie somit in räumliche Nähe der *ortho*-Position zu bringen. Diese, in der Regel als Übergangszustand durchlaufene Geometrie konnte durch Umsetzung von Anisol mit *n*-Butyllithium in Toluol-*d*₈ NMR-spektroskopisch als Zwischenstufe beobachtet werden.⁵⁸ Klassische *ortho*-dirigierende Gruppen stellen zum Beispiel Ether, Thioether, tertiäre Amine, Amide oder auch Fluoridsubstituenten dar.

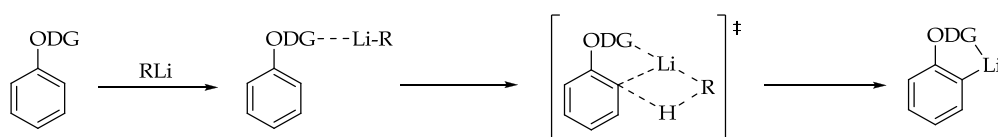


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz einer *ortho*-dirigierten Lithiierung.

Die Metallierung des *N,N*-Dimethylbenzylamin zählt ebenfalls zu den früh erforschten Beispielen. HAUSER *et al.* ebneten damit den Weg für die ersten chelatstabilisierten Komplexe der Seltenen Erden.⁵⁹

MOTIVATION UND ZIELE DIESER ARBEIT

Homoleptische Arylkomplexe der Seltenen Erden stellen bis heute eine Verbindungsklasse mit nur wenigen Vertretern dar. Die Synthese thermisch stabiler, lagerfähiger Derivate ließ sich ausschließlich über das Konzept der Chelatstabilisierung realisieren.^{37,48-50,52} Das zentrale Interesse dieser Arbeit galt daher der Erschließung neuer Arylliganden und ihren Seltenerdmetall-Arylkomplexen.

Attraktive Liganden für neue chelatstabilisierte Arylkomplexe stellt die Klasse der Triphenylphosphorane des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{X}$ dar ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N-R}, \text{CH}_2, \text{C}_5\text{H}_4$). Die zahlreichen Variationsmöglichkeiten des Substituenten X sowie die Funktion des enthaltenen Phosphoratoms als NMR-spektroskopische Sonde machen die komfortable Synthese einer Vielzahl interessanter Derivate möglich. Durch die Donoreigenschaft der Funktionalität X ist die Synthese des entsprechenden Lithiumsalzes als Ausgangsverbindung über die *ortho*-dirigierte Metallierung denkbar. Aufgrund der guten Verfügbarkeit des Triphenylphosphinoxids, der Triphenyliminophosphorane oder des Triphenylmethylenphosphorans könnten hier auf einfachem Wege homoleptische Komplexverbindungen zugänglich gemacht werden.

Gerade das Triphenylphosphinoxid stellt durch seine Verfügbarkeit als Abfallprodukt der technischen Vitamin A-Synthese der BASF ein besonders anwendernahes System dar. Die Phosphoryl-Gruppe als *ortho*-dirigierende und stabilisierende Chelatfunktion konnte ihr Potential bereits als neutrale Donorfunktion verschiedener Liganden in der Seltenerdmetallchemie beweisen und bietet somit eine vielversprechende Grundlage für die erfolgreiche Darstellung stabiler Verbindungen des Typs **I**.

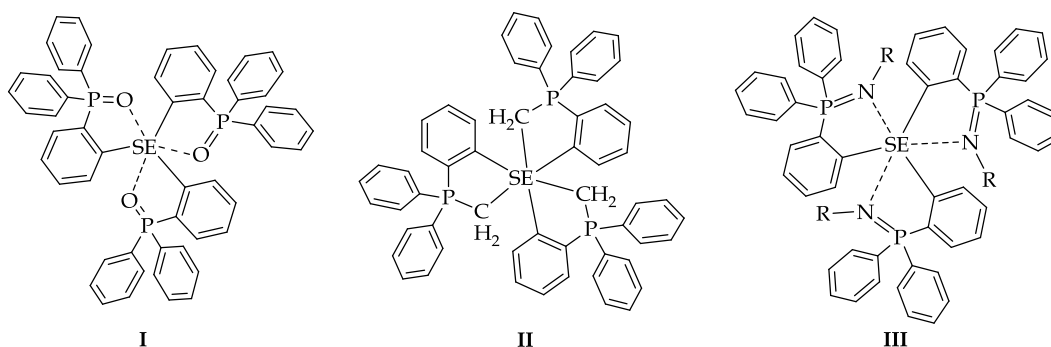
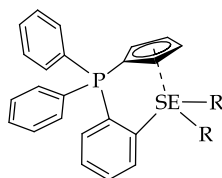


Abbildung 6: Angestrebte Klassen neuer homoleptischer SEM-Verbindungen auf Basis *ortho*-metallierter Triphenylphosphorane.

Mit dem Triphenylmethylenphosphoran sollte ein weiterer, einfach zugänglicher Vertreter eines Triphenylphosphorans behandelt werden. Die *ortho*-metallierte Variante, wie sie auch in Verbindungen des Typs **II** enthalten ist wurde in einigen wenigen Fällen bereits in Kombination mit Seltenen Erden beobachtet.⁶⁰

Das Bestreben dieser Arbeit lag in erster Linie in der Synthese und Charakterisierung neuer homoleptischer Verbindungen des Typs **I**, **II** und **III** sowie eines ersten *Screenings* bezüglich deren katalytischer Aktivität in der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen und der Dienpolymerisation.

Im Falle des ebenfalls literaturbekannten Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans wurden aufgrund des zu hohen sterischen Anspruches keine homoleptischen Verbindungen mehr angestrebt. Dieses Phosphoran konnte bisher in einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen als neutraler, über den Cyclopentadienylrest koordinierter Ligand eingebacht werden.⁶¹ Eine *ortho*-metallierte Variante wurde aber bisher nicht beschrieben. Daher sollte zum einen ein Weg zur Deprotonierung der *ortho*-Position gefunden werden, aber auch Untersuchungen zur direkten Metallierung dieser Position mit geeigneten Seltenerdmetall-Alkylen, Arylen oder Amiden angestellt werden. Weiterhin sollte untersucht werden, in wie weit der Ligand in der Lage ist tendenziell hochreaktive Coliganden wie zum Beispiel Alkyl-, Aryl- oder Benzylreste in der Koordinationsphäre zu stabilisieren.



IV

Abbildung 7: Schematische Darstellung der angestrebten Verbindungen mit dem *ortho*-metallierten Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran.

Ein weiteres im Arbeitskreis etabliertes Arbeitsgebiet im Bereich der chelatstabilisierten Seltenerdmetall-Arylkomplexe basiert auf dem Gerüst des Benzylamins.^{37,48,49,52,54,62} Die Darstellung neuer homo- und heteroleptischer Komplexe stand im Fokus dieser Arbeit. Besonderes Augenmerk wurde auf den jüngsten Vertreter der Ligandklasse, das *N*-Cumylpyrrolidin (CUPY) und dessen homoleptischen Verbindungen gelegt. Zudem wurden die Optimierung der Synthese des *N,N*-Dimethylcumylamino-Liganden (cuda) angestrebt.

1. Cotton, S. A., *Scandium, Yttrium & the Lanthanides: Inorganic & Coordination Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd: **2006**.
2. Adkins, H.; Nissen, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, (12), 2749-2755.
3. Bamann, E.; Trapmann, H.; Schuegraf, A. *Chem. Ber.* **1955**, 88, (11), 1726-1730.
4. Gelles, E.; Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, (7), 1974-1978.
5. Forsberg, J. H.; Balasubramanian, T. M.; Spaziano, V. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, (24), 1060b-1061.
6. Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, (23), 6210-6210.
7. Waltritsch, S. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **2010**, 155, (1), 17-19.
8. Anwander, R., *Special Catalysts and Processes: Section 3.2.5: Rare Earth Metals in Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: **2008**; p 866-892.
9. Kobayashi, S., *Topics in Organometallic Chemistry: Lanthanides - Chemistry and Use in Organic Synthesis*. Springer: Berlin Heidelberg, **1998**.
10. Evans, W. J.; Shreeve, J. L.; Ziller, J. W.; Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, (3), 576-585; Willey, G. R.; Woodman, T. J.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1997**, 16, (19), 3385-3393; Baisch, U.; Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Conti, R.; Labella, L.; Marchetti, F.; Quadrelli, E. A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, (5), 1538-1548; Petricek, S. *Polyhedron* **2004**, 23, (14), 2293-2301; Mishra, S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, (18-20), 1996-2025.
11. Herrmann, W. A., *Topics in Current Chemistry: Organolanthanid Chemistry - Synthesis, Structure, Catalysis*. Springer: Berlin Heidelberg, **1996**.
12. Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12, (10), 735-737.
13. Hitchcock, P. B.; Huang, Q.-G.; Lappert, M. F.; Wei, X.-H. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, (21), 3266-3273; Daniel, S. D.; Lehn, J.-S. M.; Korp, J. D.; Hoffman, D. M. *Polyhedron* **2006**, 25, (2), 205-210.
14. Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, (6), 349-350.
15. Anwander, R.; Runte, O.; Eppinger, J.; Gerstberger, G.; Herdtweck, E.; Spiegler, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (5), 847-858; Herrmann, W. A.; Munck, F. C.; Artus, G. R. J.; Runte, O.; Anwander, R. *Organometallics* **1997**, 16, (4), 682-688.
16. Anwander, R.; Zimmermann, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, (10), 6194-6259.
17. Dietrich, H. M.; Raudaschl-Sieber, G.; Anwander, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, (33), 5303-5306.
18. Fischbach, A.; Klimpel, M. G.; Widenmeyer, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Anwander, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, (17), 2234-2239; Zimmermann, M.; Frøystein, N. Å.; Fischbach, A.; Sirsch, P.; Dietrich, H. M.; Törnroos, K. W.; Herdtweck, E.; Anwander, R. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, (31), 8784-8800.
19. Lappert, M. F.; Pearce, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, (4), 126-126.
20. Niemeyer, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, (5), 1027-1029.
21. Hultsch, K. C.; Voth, P.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2000**, 19, (3), 228-243; Evans, W. J.; Brady, J. C.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (31), 7711-7712.
22. Schumann, H.; Müller, J. J. *Organomet. Chem.* **1979**, 169, (1), C1-C4.
23. Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Rogers, R. D.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, (3), 140-142.
24. Schumann, H.; Freckmann, D. M. M.; Dechert, S. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, (11), 2422-2426.
25. Emslie, D. J. H.; Piers, W. E.; Parvez, M.; McDonald, R. *Organometallics* **2002**, 21, (20), 4226-4240; Emslie, D. J. H.; Piers, W. E.; MacDonald, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (3), 293-294.
26. Lukesova, L.; Ward, B. D.; Bellemin-Laponnaz, S.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Dalton Trans.* **2007**, (9), 920-922; Lukešová, L.; Ward, B. D.; Bellemin-Laponnaz, S.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2007**, 26, (18), 4652-4657.
27. Schaverien, C. J.; Orpen, A. G. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, (26), 4968-4978.
28. Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Smith, R. G.; Bartlett, R. A.; Power, P. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, (15), 1007-1009.
29. Avent, A. G.; Caro, C. F.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Li, Z.; Wei, X.-H. *Dalton Trans.* **2004**, (10), 1567-1577.
30. Guttenberger, C.; Amberger, H.-D. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 601-606.
31. Reddmann, H.; Guttenberger, C.; Amberger, H.-D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, (1-2), 65-71.
32. Guzman, I. S.; Chigir, N. N.; Sharaev, O. K.; Bondarenko, G. N.; Tinyakova, E. I.; Dolgoplosk, B. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, 249, 860.

33. Chigir, N. N.; Guzman, I. S.; Sharaev, O. K.; Tinyakova, E. I.; Dolgoplosk, B. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1982**, 263, 375.
34. Döring, C.; Kempe, R. Z. *Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 397; Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2009**, 28, (3), 719-726; Meyer, N.; Roesky, P. W.; Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Saliu, K.; Takats, J. *Organometallics* **2008**, 27, (7), 1501-1505.
35. Harder, S.; Ruspig, C.; Bhriain, N. N.; Berkermann, F.; Schürmann, M. Z. *Naturforsch.B: Chem. Sci.* **2008**, 63b, 267.
36. Carver, C. T.; Monreal, M. J.; Diaconescu, P. L. *Organometallics* **2008**, 27, (3), 363-370.
37. Manzer, L. E. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, (26), 8068-8073.
38. Harder, S. *Organometallics* **2005**, 24, (3), 373-379.
39. Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, (7), 2167-2179.
40. Hart, F. A.; Saran, M. S. *Chem. Commun.* **1968**, (24), 1614a.
41. Hart, F. A.; Massey, A. G.; Saran, M. S. J. *Organomet. Chem.* **1970**, 21, (1), 147-154.
42. Bochkarev, L. N.; Stepantseva, T. A.; Zakharov, L. N.; Fukin, G. K.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T. *Organometallics* **1995**, 14, (5), 2127-2129.
43. Bochkarev, L.; Zheleznova, T.; Safronova, A.; Drozdov, M.; Zhil'tsov, S.; Zakharov, L.; Fukin, G.; Khorshev, S. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, (1), 165-168; Zheleznova, T. A. B., L.N.; Safronova, A.V.; Zhiltsov S.F. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, 69, (5), 784-787.
44. Ihara, E.; Adachi, Y.; Yasuda, H.; Hashimoto, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y. J. *Organomet. Chem.* **1998**, 569, (1-2), 147-157.
45. Putzer, M. A.; Bartholomew, G. P. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, (11), 1777-1778.
46. Zeimentz, P. M.; Okuda, J. *Organometallics* **2007**, 26, (25), 6388-6396.
47. Long, D. P.; Bianconi, P. A. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (49), 12453-12454.
48. Wayda, A. L.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Organometallics* **1984**, 3, (6), 939-941.
49. Wayda, A. L.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1985**, 4, (8), 1440-1444.
50. Booi, M.; Kiers, N. H.; Heeres, H. J.; Teuben, J. H. J. *Organomet. Chem.* **1989**, 364, (1-2), 79-86.
51. Sundermeyer, J.; Petrov, A. P.; Thomas, O. WO 2009067999, **2009**.
52. Petrov, A. R.; Rufanov, K. A.; Harms, K.; Sundermeyer, J. J. *Organomet. Chem.* **2009**, 694, (7-8), 1212-1218; Petrov, A. R.; Thomas, O.; Harms, K.; Rufanov, K. A.; Sundermeyer, J. J. *Organomet. Chem.* **2010**, 695, (25-26), 2738-2746.
53. Hillesheim, Nina S.; Elfferding, M.; Linder, T.; Sundermeyer, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, (9-10), 1776-1782.
54. Booi, M.; Kiers, N. H.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Organometallics* **1989**, 8, (10), 2454-2461.
55. Gilman, H.; Bebb, R. L. J. *Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 109 - 112; Wittig, G.; Fuhrmann, G. *Chem. Ber.* **1940**, 73, 1197-1218.
56. Klumpp, G. W. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1986**, 105, (1), 1-21.
57. H. Gilman, J. W. M. *Org. React. (N.Y.)* **1954**, 8, 258; C.R. Hauser, W. H. P. J. *Org. Chem.* **1964**, 29, 853 - 856; W.G. Klumpp, M. J. S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 27, 2247 - 2250; Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, 90, (6), 879-933.
58. Bauer, W.; Schleyer, P. v. R. J. *Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, (18), 7191-7198.
59. C.R. Hauser, M. F. Z., F.N. Jones J. *Org. Chem.* **1963**, 28, 663 - 665.
60. Watson, P. L. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, (6), 276-277; Schumann, H.; Reier, F. W. J. *Organomet. Chem.* **1984**, 269, (1), 21-27; Booi, M.; Deelman, B. J.; Duchateau, R.; Postma, D. S.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, 12, (9), 3531-3540.
61. Cashman, D.; Lalor, F. J. J. *Organomet. Chem.* **1971**, 32, (3), 351-363; Holy, N. L.; Nalesnik, T.; Warfield, L.; Mojesky, M. J. *Coord. Chem.* **1983**, 12, (3), 157 - 162; Kirchner, K.; Mereiter, K.; Mauthner, K.; Schmid, R. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 217, (1-2), 203-207; Nalesnik, T.; Warfield, L.; Holy, N.; Layton, J.; Smith, S. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, 13, (10), 523-527; Nesmeyanov, A. N.; Kolobova, N. E.; Zdanovitch, V. I.; Zhakaeva, A. Z. J. *Organomet. Chem.* **1976**, 107, (3), 319-321.
62. Petrov, A. R., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2008**; Thomas, O., *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2008**.

KAPITEL I:

CHEMIE *ORTHO*-METALLIERTER BENZYLAMINDERIVATE

I. EINLEITUNG	15
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	17
Versuche zur Syntheseoptimierung des Cumylamins	17
Heteroleptische Diarylchlorido-Komplexe des Scandium und Yttrium	23
Homoleptische Arylkomplexe des cupy-Liganden	28
III. ZUSAMMENFASSUNG	34
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	37
Allgemeine präparative Techniken	37
Spektroskopische und analytische Methoden	37
NMR-Spektroskopie	37
Elementaranalyse	38
Kristallstrukturanalyse	38
Infrarot-Spektroskopie	38
Massenspektrometrie	38
Gelpermeationschromatographie (GPC)	39
Thermogravimetrische Analyse (TGA) & Differentialkalorimetrische Analyse (DSC)	39
Synthese literaturbekannter Verbindungen	39
Synthese neuer Verbindungen	40
<i>N</i> -Cumylpyrrolidin	40
Li(cupy) (1)	40
[(dmba) ₂ Sc(μ -Cl)] ₂ (2)	41
[(tmba) ₂ Y(μ -Cl)] ₂ (3)	41
[Y(cupy) ₃] (4)	42
[Sm(cupy) ₃] (5)	42
V. LITERATUR	44

I. EINLEITUNG

Das *N,N*-Dimethylbenzylamin ist als chelatisierender, monoanionischer, *ortho*-metallierter Aryl-Ligand in der Organometallchemie der Übergangsmetalle seit langer Zeit weit verbreitet.¹ Eine Vielzahl von Beispielen dokumentiert die Fähigkeit dieses Liganden, Komplexverbindungen elektronenarmer Metallkationen durch die σ -Donoreigenschaft der Dimethylamino-Gruppe zusätzlich zu stabilisieren.

Das Konzept der Stabilisierung einer Seltenerdmetall-Aryl-Bindung durch diese chelatisierende, benzyliche Dimethylamino-Funktion wurde erstmals Ende der 70er Jahre von MANZER *et al.* am Beispiel des [Sc(dmba)₃] beschrieben.¹ Bis zu diesem Zeitpunkt waren nur die Phenyl-Komplexe der dritten Gruppe bekannt.² Weitere Beispiele mit diesem Liganden folgten mit den homoleptischen Verbindungen [SE(dmba)₃] (SE = Lu, Yb, Er & Y) bis Anfang der 80er Jahre.^{3,4} Im Zuge der Veröffentlichung der erfolgreichen Darstellung dieser Komplexe berichtete WAYDA *et al.* ebenfalls über die Synthesversuche analoger Verbindungen größerer Seltenerdmetallkationen.⁵ Diese lieferten ausschließlich nicht-identifizierbare Produkte. Diese Berichte gaben den Anstoß zu weiteren Forschungsarbeiten im eigenen Arbeitskreis.

Durch den vergleichsweise großen Ionenradius der Seltenerdmetalle bevorzugen diese hohe Koordinationszahlen bis hin zu einer zwölffachen Koordination. Bei einer sechsfachen Koordination, wie es in den homoleptischen Komplexverbindungen des Typs [SE(dmba)₃] der Fall ist, muss der Ligand demnach in der Lage sein, das Metallzentrum ausreichen abzuschirmen. Ist dies nicht gegeben, sind eine Reihe von potentiellen inter- sowie intramolekularen Zersetzungswegen *via* CH-Aktivierung durch das stark LEWIS-azide Seltenerdmetall-Kation denkbar. Eine solche Aktivierung kann am dmba-Liganden sowohl an der benzylichen Position, als auch an der Dimethylamino-Gruppe erfolgen. TEUBEN *et al.* beobachteten letzteren Fall am Beispiel der Dimerisierung von [Cp*Y(dmba)₂], aus welcher die Verbindung [Cp*Y{C₆H₄CH₂NMe(μ -CH₂)}(thf)_{0.5}]₂ resultierte.⁶ Weitere Beispiele für die CH-Aktivierung an einer Dimethylamino-Gruppe wurden im eigenen Arbeitskreis von HILLESHEIM gefunden.⁷ Auch CH-Aktivierungen an etherischen Lösungsmittelmolekülen wie THF oder DME werden in der Chemie der Seltenen Erden häufig beobachtet und stellen eine potentielle Nebenreaktion bei unzureichender sterischer Abschirmung des Metallzentrums dar.⁸

Durch das Konzept der sukzessiven Substitution der benzylichen Protonen des dmba-Liganden durch Methylgruppen ist es im eigenen Arbeitskreis gelungen, sterisch wesentlich anspruchsvollere Liganden bereit zu stellen. Diese ermöglichten es, sowohl die mittleren, als auch die frühen Seltenerdmetall-Kationen in homoleptischen, chelatstabilisierten Aryl-Verbindungen zu stabilisieren (Abbildung 1).⁹⁻¹²

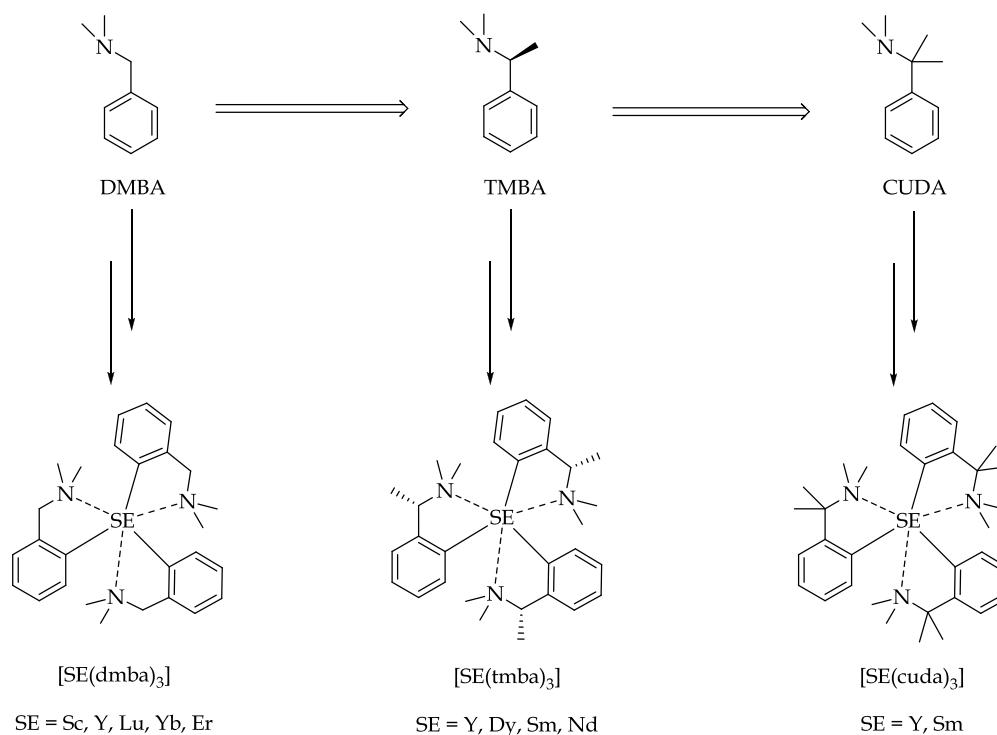


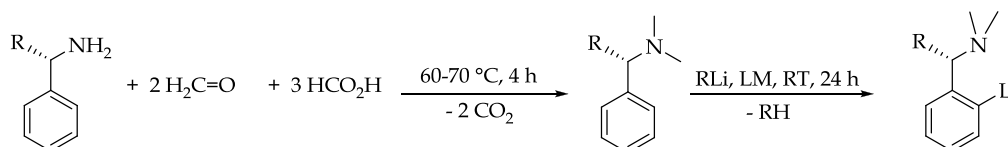
Abbildung 1: Bisher bekannte homoleptische Aryl-Komplexe auf Basis *ortho*-metallierter Benzylaminderivate.^{1,3,4,9-12}

Durch die Kombination aus der thermischen Stabilität dieser salz- und solvatreien Verbindungen und den stark basischen Aryl-Liganden stellen diese Verbindungen interessante Vorläufer für Kohlenwasserstoffeliminierungsreaktionen zur Einführung neuer Liganden dar. Im Gegensatz zu den klassischen Trismonosyl-Vorläufern kann mit diesen Ausgangsverbindungen bei hohen Temperaturen gearbeitet werden.¹³ Obgleich lange Zeit nur wenige Derivate zugänglich waren, dokumentieren einige Beispiele das synthetische Potential dieser Substanzklasse.^{4,5,13,14}

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Versuche zur Syntheseoptimierung des Cumylamins

Während die Synthesen der Ligandvorläufer Li(dmba) (**A**) und Li(tmba) (**B**) über die erschöpfende Methylierung der Aminfunktion unter ESCHWEILER-CLARKE-Bedingungen und anschließender *ortho*-Lithiierung in guten Ausbeuten nach literaturbekannten Protokollen verläuft,^{15,16} stellt die Darstellung des Li(cuda) (**C**) oder des Li(cupy) (**1**) durch die schlechte synthetische Zugänglichkeit des Cumylamins immer noch ein Problem dar.



Li(dmba) (**A**): R = H; RLi = *n*BuLi; LM = Et₂O

Li(tmba) (**B**): R = Me; RLi = *t*BuLi; LM = Hexan

Abbildung 2: Synthese des Li(dmba) beziehungsweise Li(tmba).^{15,16}

Die bisherige Syntheseroute geht von der Addition von *in situ* generiertem HN₃ an *α*-Methylstyrol aus. Das auf diesem Wege erhaltene MARKOVNIKOV-Additionsprodukt, das Cumylazid, wird im Folgenden durch RANEY-Nickel zu dem primären Amin reduziert. Während die erste Stufe mit 90%iger Ausbeute verläuft, können im zweiten Schritt nur noch 43% des gewünschten Produktes isoliert werden.¹⁷

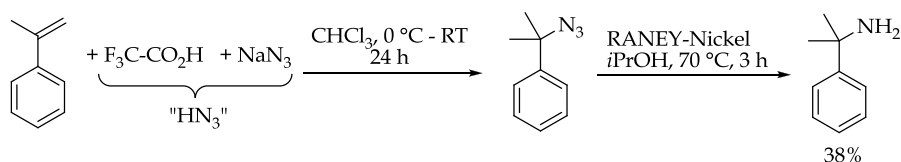


Abbildung 3: Bisherige Syntheseroute des Cumylamins.

In vorrangegangenen Arbeiten wurde dieser Syntheseschritt genau untersucht und erörtert, welche Faktoren für den Erfolg dieser Reaktion entscheidend sind.¹⁰ Versuche die Reduktion auf alternativen Wegen, zum Beispiel durch die STAUDINGER-Reduktion mit Triphenylphosphin unter Rückfluss in THF/H₂O (9:1) zu erreichen scheiterte. Auch die Reduktion mit Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre oder der Syntheserversuch des Cumylamins über die RITTER-Reaktion, der Umsetzung des *α*-Methylstyrols mit *in situ* erzeugtem HCN zum entsprechenden Formamid und angeschlossener Freisetzung des Amins durch basische Hydrolyse des Amids, zeigten sich nicht erfolgreich.¹⁸

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein alternatives Synthesekonzept verfolgt. Über den Angriff von Methylnukleophilen an die α -Position des *N*-(α -Methylbenzyliden)methylamin (**D**) sollte auf direktem Weg das *N*-Methylcumylamin (**E**, vgl. Abbildung 5) zugänglich gemacht werden, welches nach einfacher Methylierung des Stickstoffes das *N,N*-Dimethylcumylamin liefern sollte. Das *N*-(α -Methylbenzyliden)methylamin (**D**) ist auf einfachem Wege durch die Umsetzung von Acetophenon mit drei Äquivalenten Methylamin in Gegenwart eines Äquivalents Titan-tetrachlorid nach einem literaturbekannten Protokoll zugänglich.¹⁹

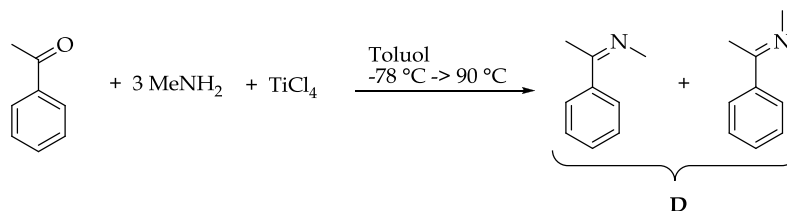


Abbildung 4: Literaturbekannte Synthese des *N*-(α -Methylbenzyliden)methylamins (**D**).¹⁹

Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte stets das Vorliegen eines Gemisches des *E*- und *Z*-Isomers von **D**. Die genaue Zusammensetzung wurde nicht analysiert. Die weitere Handhabung wurde aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit stets unter Schutzgas vorgenommen. Die Umsetzung des *N*-(α -Methylbenzyliden)methylamin (**D**) mit verschiedenen Methylnukleophilen wurde gemäß Abbildung 5 durchgeführt. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

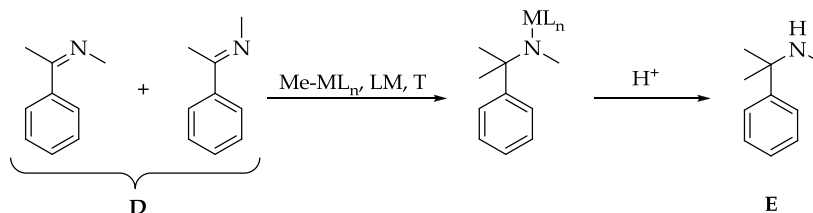


Abbildung 5: Nukleophiler Angriff eines Metallalkyls auf die Iminfunktion mit angeschlossener Hydrolyse zu dem Amin **E**.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen der gemäß Abbildung 5 durchgeführten Versuche.

Reaktion	Me-ML _n	Äquivalente	Lösungsmittel	Temperatur	Additive
1	MeMgI	1.3	THF	0 °C - Reflux	-
2	MeMgI	1.3	THF	0 °C - Reflux	LiCl
3	MeMgI	1.3	THF	0 °C - Reflux	Me ₃ Si-Cl
4	AlMe ₃	1.1	Et ₂ O	0 °C - RT	-
5	AlMe ₃	1.5	Toluol	0 °C - RT	-
6	AlMe ₃	1.5	Toluol	0 °C - 80 °C	-
7	MeLi	1.1	Et ₂ O	0 °C - RT	-
8	Me ₂ CuLi	1.5	Et ₂ O	-78 °C - RT	-

Um den Reaktionsfortschritt zu überprüfen wurde in regelmäßigen Abständen eine Probe des Reaktionsgemisches hydrolysiert und mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Die Reaktionen wurden in der Regel nach 24 Stunden mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung gequenchet. Um ein eventuell gemäß Abbildung 5 gebildetes Amin zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger, halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der feste Rückstand zunächst mit wenig Diethylether gewaschen und in zweimolarer Natronlauge aufgenommen. Die wässrige Phase wurde nachfolgend dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erneut am Rotationsverdampfer eingengt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde NMR-spektroskopisch analysiert. Erstaunlicherweise wurde stets Acetophenon als überwiegender Bestandteil des Rohproduktes identifiziert. Ein Umsatz gemäß Abbildung 5 fand demnach nicht statt. Eine Erklärung für die Tatsache, dass nach der beschriebenen Aufarbeitung Acetophenon isoliert wurde ist in der mangelnden Elektrophilie des Substrates zu suchen. Eine Möglichkeit wäre demnach, dass nicht umgesetztes *N*-(α -Methylbenzyliden)methylamin (**E**) isoliert wurde, welches sukzessive zu der entsprechenden Carbonylverbindung hydrolysierte. Wird berücksichtigt, dass die eingesetzten Reagenzien für die Methylierung neben den nukleophilen auch stets basische Eigenschaften mitbringen, kann als Nebenreaktion auch die Deprotonierung in α -Stellung und damit eine Azaenolat-Bildung als Nebenreaktion in Betracht gezogen werden. Nach Hydrolyse wird auch in diesem Fall Acetophenon zurückgewonnen (vgl. Abbildung 6).

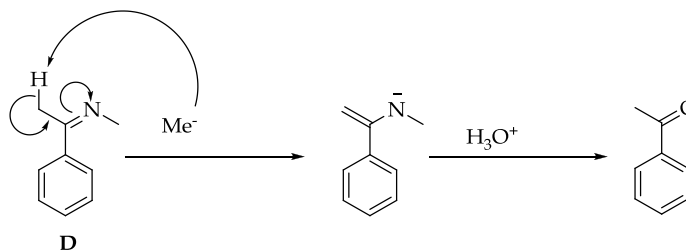


Abbildung 6: Bildung des Azaenolats mit nachfolgender Hydrolyse.

Nachdem aus Reaktion 1 neben nicht identifizierbaren Verunreinigungen überwiegend Acetophenon zurückerhalten wurde, wurde versucht die Reaktivität des Methylmagnesiumiodids mit einem äquimolaren Zusatz von Lithiumchlorid zu erhöhen. Dieses Reagenz der Form $\text{Li}[\text{RMgXCl}]$ ist auch als „Turbo-GRIGNARD“ bekannt und wurde von KNOCHEL *et al.* beschrieben.²⁰ Auch hier wurde kein Umsatz zu der Zielverbindung **E** beobachtet. Die Umsetzungen mit Methylolithium, Trimethylaluminium und dem GILMAN-Cuprat Me_2CuLi zeigten ebenfalls keinen Erfolg.

Während bekannt ist, dass zum Beispiel GRIGNARD-Reagenzien bereitwillig an Carbonylverbindungen addieren, ist dies bei den analogen Iminen nicht mehr in jedem Fall gegeben, da diese weniger gute Elektrophile darstellen. Eine Reaktivitätssteigerung kann erreicht werden, wenn die Carbonylverbindung mit

einem sekundären Amin zu einem Imminiumion umgesetzt wird. Die Additionsreaktionen von GRIGNARD-Reagenzien sowie von Lithiumorganylen an Imminium-Verbindungen wurden bereits 1975 von BÖHME *et al.* untersucht.²¹ Für Reaktion 3 wurde zunächst versucht das Substrat **D** nachträglich mit Trimethylsilylchlorid zu dem entsprechenden Imminiumsalz analog eines literaturbekannten Protokolls umzusetzen (Abbildung 7).²² Die Bildung der Silylimminium-Spezies wurde in diesem Fall jedoch nicht beobachtet.

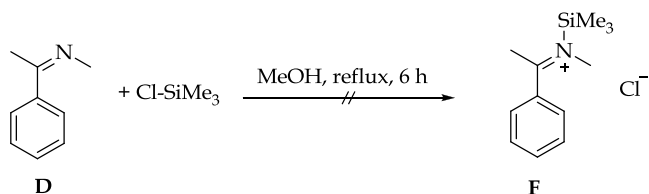


Abbildung 7: Syntheseversuch des Silylimminiumchlorids **F**.²²

Die Synthese des Imminiumtriflats **G** verlief hingegen problemlos in 65%iger Ausbeute nach literaturbekannter Vorschrift.²³ Neben der theoretisch höheren Elektrophilie von **G** birgt dieses Substrat den Vorteil, dass nach der nukleophilen Methylierung direkt das *N,N*-Dimethylcumylamin erhalten werden könnte. Somit wird eine Stufe ausgehend von Acetophenon gegenüber der Route über das Imin **D** eingespart.

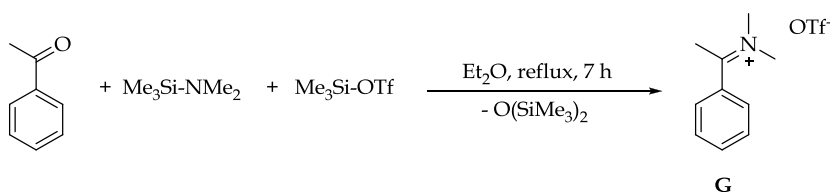
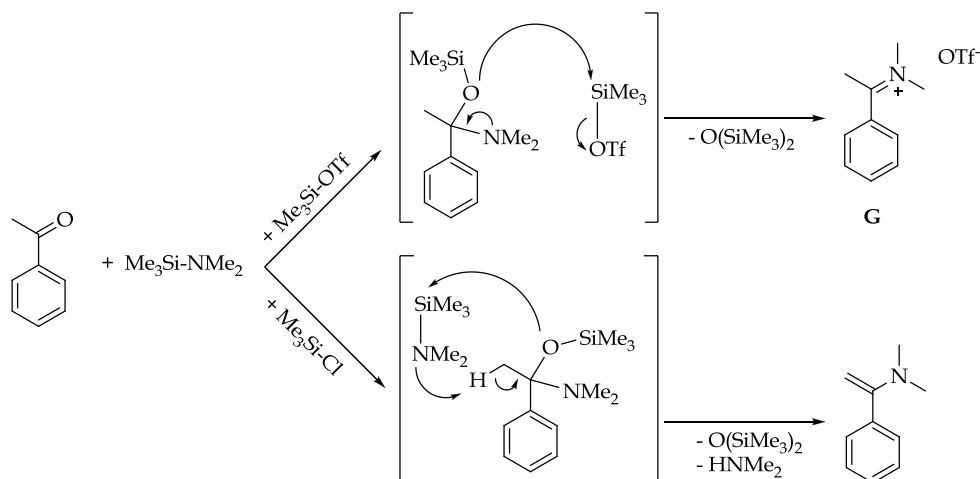


Abbildung 8: Synthese des Imminiumtriflats **G**.²³

Die Autoren berichten, dass bei enolisierbaren Ketonen wie Acetophenon die Verwendung von Trimethylsilyltriflat existenziell für die Bildung von **G** ist. Wird anstelle dessen Trimethylsilylchlorid eingesetzt kommt es aufgrund der schlechteren Abgangsgruppeneigenschaft des Chlorids in einer Konkurrenzreaktion mit unumgesetzten $\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$ zu der Bildung des entsprechenden Enamins (vgl. Abbildung 9), welches nach wässriger Aufarbeitung zu Acetophenon hydrolysieren würde.²³


 Abbildung 9: Konkurrierende Reaktionspfade bei Verwendung verschiedener Silylierungs-Reagenzien.²³

Die Umsetzungen des Imminiumtriflats **G** mit Methylnukleophilen wurden gemäß Abbildung 10 untersucht. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

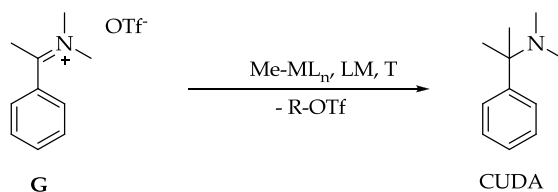

 Abbildung 10: Schematische Darstellung der Umsetzungen des Imminiumtriflats **G** zu N,N-Dimethylcumylamin (CUDA).

Tabelle 2: Reaktionsbedingen der gemäß Abbildung 10 durchgeführten Umsetzungen.

Reaktion	Me-ML _n	Äquivalente	Lösungsmittel	Temperatur	Additive
9	MeMgI	1.3	Et ₂ O	0 °C → RT	LiCl
10	AlMe ₃	1.6	Et ₂ O	0 °C → RT	-
11	MeLi	1.1	Et ₂ O	0 °C → RT	-
12	Me ₂ CuLi	1.5	Et ₂ O	-78 °C → RT	-

Die Reaktionen lieferten jedoch nicht die Zielverbindung. Es wurde nach der bereits beschriebenen Aufarbeitung neben einer Reihe nicht identifizierbarer Nebenprodukte stets das Hydrolyseprodukt Acetophenon isoliert. Da mit der erhöhten Elektrophilie des Imminium-Kohlenstoffs auch eine Azidifizierung des α -Protons einhergeht, ist anzunehmen, dass auch hier primär eine Deprotonierung dieser Position stattfand. Das resultierende Enamin hydrolysierte während der wässrigen Aufarbeitung folglich zu der Carbonylverbindung. Noch nicht untersucht wurden in diesem Zusammenhang noch weniger basische, dennoch nukleophile Synthone für $[\text{CH}_3]^-$, etwa ZnMe_2 , SnMe_4 oder MeTi(OR)_3 .

Ein weiterer retrosynthetischer Ansatz zur Darstellung des Cumylamins geht von der zweifachen Addition von Methylnukleophilen an den Nitrilkohlenstoff des Benzonitrils aus.

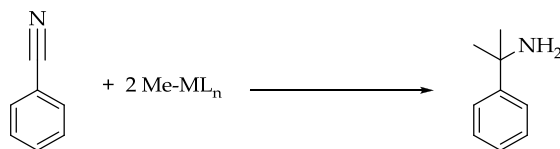


Abbildung 11: Syntheseroute zur Darstellung des Cumylamins ausgehend von Benzonitril.

Reine GRIGNARD-Reagenzien oder Lithiumorganyle sind hierzu nicht in der Lage. Es findet in der Regel nur die einfache Addition statt, wonach sich durch Addition des gebildeten Iminats an ein Nitril Oligomere oder zyklische Produkte wie substituierte Triazine bilden können.²⁴ Eine erfolgreiche zweifache Addition kann zum Beispiel mit Organocer-Verbindungen des Typs RCeCl_2 stattfinden. Das Organocer-Reagenz wird in diesem Fall *in situ* aus dem entsprechenden Lithiumorganyl und Certrichlorid erzeugt.²⁵ Auch der zweifache Angriff an Benzamide ist mit diesem Reagenz möglich. Neben dieser relativ kostspieligen Route zu primären *tert*-Alkylaminen lassen sich neueren Publikationen zu Folge GRIGNARD-Reagenzien durch den Zusatz von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ aktivieren, so dass auch hier ein doppelter Angriff stattfindet. Im Falle der Addition von MeMgCl an Benzonitril konnte das Cumylamin in 44%iger Ausbeute erhalten werden.²⁶

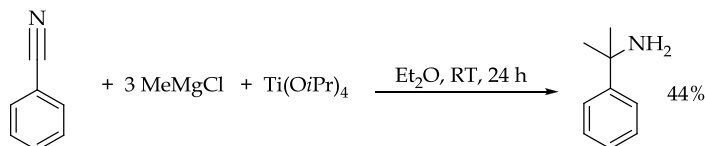


Abbildung 12: $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ -vermittelte zweifache Addition von MeMgCl an Benzonitril.²⁶

Eine Verbesserung dieser Synthese erfolgte kurz darauf durch die Durchführung unter Microwellenbestrahlung. Hier wurde die Ausbeute auf 65% gesteigert.²⁷

In eigenen Versuchen verlief die in Abbildung 12 gezeigte Reaktion jedoch unselektiv. Eine NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ergab, dass neben der Zielverbindung eine Vielzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte enthalten waren. Nach destillativer Aufreinigung (82-86 °C, 10 mmHg) konnte die Zielverbindung in 21%iger Ausbeute isoliert werden. Damit stellt die ursprüngliche, zweistufige Synthese ausgehend von α -Methylstyrol mit ungefähr 40%iger Ausbeute immer noch die Route der Wahl dar.

Heteroleptische Diarylchlorido-Komplexe des Scandiums und Yttriums

Es wurde bisher eine Serie homoleptischer Arylkomplexe der Seltenen Erden auf Basis *ortho*-metallierter Benzylamin-Liganden beschrieben.^{1,3-5,9-12} Auch *at*-Komplexe ließen sich selektiv erzeugen.^{9,11} Lediglich Versuche, selektiv Diaryl-halogenido-Komplexe mit diesem Ligandensystem darzustellen, wurden bisher nur einmalig unternommen.^{9,12} Ihre Attraktivität als Synthesevorläufer erlangen diese Verbindungen zum einen durch die geringere sterische Absättigung, was das Einführen von sperrigen Liganden erlaubt, zum anderen durch die verbliebene Chlorido-Funktion, die sich selektiv durch Salzeliminierungsreaktionen substituieren lässt. Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen wurden zunächst mit Scandium als kleinstem Seltenerdmetall-Kation unternommen, da hier die größte Stabilität zu erwarten ist. Durch langsame Zugabe von zwei Äquivalenten Li(dmmba) zu einer Suspension von $[\text{ScCl}_3(\text{dme})_2]$ in Diethylether bei Raumtemperatur konnte die Verbindung $[(\text{dmmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**2**) synthetisiert werden. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert. Durch Rekristallisation aus Diethylether wurde die NMR-spektroskopisch reine Verbindung **2** in 60%iger Ausbeute erhalten. Während die homoleptische Verbindung $[\text{Sc}(\text{dmmba})_3]$ selbst in polaren Lösungsmitteln wie THF nur sehr schwer löslich ist, verfügt Verbindung **2** über eine gute Löslichkeit sowohl in aromatischen als auch in etherischen Solventien. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist hingegen eine nur mäßige Löslichkeit gegeben.

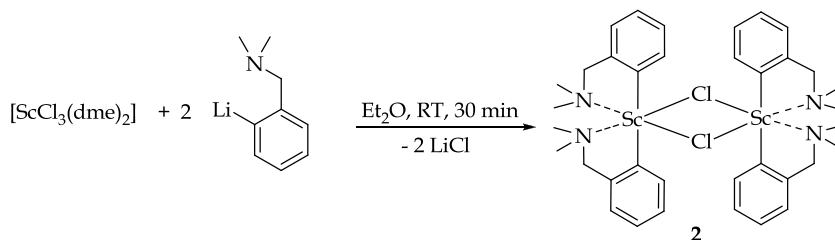


Abbildung 13: Darstellung der Verbindung **2**.

Das Protonenspektrum dieser Verbindung zeigt im Gegensatz zu den homoleptischen Vertretern dieser Verbindungsklasse sowohl für die benzylichen Protonen, als auch für die zwei stickstoffgebundenen Methylgruppen separate Signale. Die benzylichen Protonen zeigen Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 3.05 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz), beziehungsweise 3.96 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz). Während in den homoleptischen Verbindungen die benzylichen Protonen magnetisch äquivalent sind, werden diese durch die Substitution eines Aryl-Liganden durch einen Chlorido-Liganden diastereotop, wodurch sich die auftretende geminale Kopplung von ca. 13 Hz erklären lässt. Auch die Methylgruppen der Amino-Funktion werden hierdurch diastereotop und zeigen separate Resonanzen bei 1.92 ppm und 2.00 ppm. Die der Scandium-Kohlenstoff-Bindung benachbarten Arylprotonen zeigen ein pseudo-Triplett bei 8.19 ppm. Dieses setzt sich aus der Überlagerung zweier Dubletts der einzelnen Protonen

zusammen. Während nach Kristallisation aus Diethylether das Methoxy-verbrückte Derivat $[(\text{dmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})]\{(\mu\text{-OMe})\text{Sc}(\text{dmba})_2\}$ (**2b**) röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde, liefert die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Hinweise auf einen Methoxy-Liganden. In einem vergleichbaren, Methoxy-verbrückten Yttriumkomplex der Art $[\text{LY}(\mu\text{-OMe})]_2$ wurde für die Methylgruppe eine Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 2.66 \text{ ppm}$ beobachtet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte für das Methylkohlenstoffatom ein Signal bei $\delta_{\text{C}} = 50.5 \text{ ppm}$.²⁸

Auf gleichem Wege konnte $[(\text{tmba})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**3**) synthetisiert werden. Für die Herstellung des $\text{Li}(\text{tmba})$ wurde enantiomerenreines *S*-(-)-*a*-Phenylethylamin eingesetzt. Von entscheidender Bedeutung ist die langsame Zugabe der zwei Äquivalente $\text{Li}(\text{tmba})$, da sich bei zu hoher Konzentration des Ligandvorläufers der ebenfalls existente homoleptische Komplex $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ bilden kann.^{10,12}

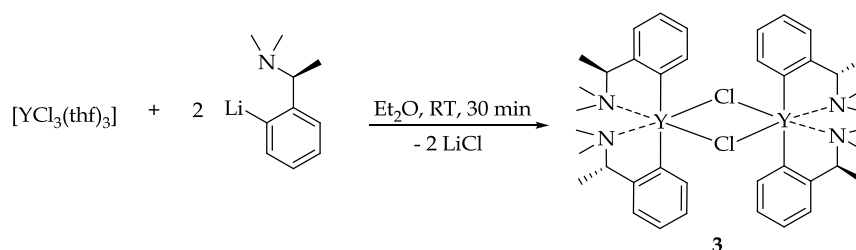


Abbildung 14: Darstellung der Verbindung **3**.

Nach Rekristallisation aus Diethylether konnte $[(\text{tmba})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**3**) als farblose, feinkristalline Substanz in 76%iger Ausbeute isoliert werden. Die NMR-spektroskopisch reine Verbindung zeigt im Protonenspektrum ebenfalls zwei separate Signale für die Methylsubstituenten der Aminogruppe (2.06 & 2.62 ppm), während die homoleptische Verbindung $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ nur eine Resonanz für die zwei Methylgruppen zeigt. Die magnetische Äquivalenz dieser Methylgruppen in der homoleptischen Verbindung resultiert aus der ausgeprägten Dynamik des tmba-Liganden bei Raumtemperatur. Ab ca. 0°C beginnen die Signale zu dekoaleszieren und zeigen ab einer Temperatur von -45°C separate Signale, wie VT-NMR-Messungen zeigen konnten.¹⁰ Das benzyliche Proton kann dem Quartett bei 2.88 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$) zugeordnet werden. Die *a*-Methylgruppe koppelt zu diesem Proton und zeigt ein Dublett bei 1.31 ppm mit einer Aufspaltung von 6.7 Hz. Das in *ortho*-Stellung zu der Yttrium-Aryl-Bindung situierte Proton zeigt ein Dublett bei 8.15 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das yttriumgebundene Arylkohlenstoffatom ein Dublett bei 183.2 ppm mit einer $^1J_{\text{CY}}$ -Kopplung von 47.6 Hz. Die zwei Methylgruppen der Aminofunktion zeigen auch hier leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen (44.7 & 45.0 ppm).

Diskussion der Molekülstrukturen von $[\{(dmba)_2Sc(\mu-Cl)\}(\mu-OMe)Sc(dmba)_2]$ (**2b**) und $[(tmba)_2Y(\mu-Cl)]_2$ (**3**)

Durch Rekristallisation aus Diethylether bei Raumtemperatur wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **2b** erhalten.

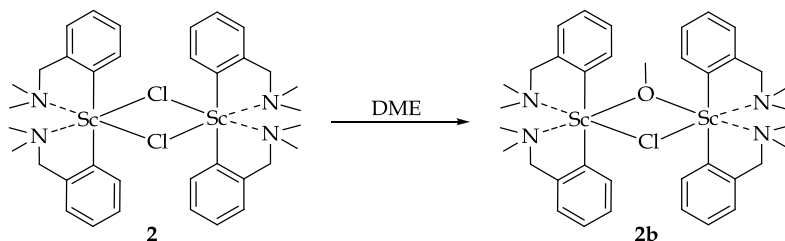


Abbildung 15: Bildung von Verbindung **2b** aus $[(dmba)_2Sc(\mu-Cl)]_2$ (**2**).

Verbindung **2b** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P 2_1 nb$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 abgebildet, relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Molekülstruktur der dimeren Verbindung **2b** enthält im Gegensatz zu der NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindung **2** einen verbrückenden Methoxy-Liganden. Dieser wurde vermutlich durch die LEWIS-Säure-katalysierte Spaltung des im Edukt $[ScCl_3(dme)_2]$ enthaltenen Dimethoxyethans gebildet und substituierte einen Chlorido-Liganden. Derartige Reaktionen mit CH-aziden Ethern werden häufiger in der Chemie der Seltenen Erden beobachtet.^{9,11,12} Jedes Scandiumatom wird neben einem μ -verbrückenden Chlorido- und einem Methoxy-Liganden jeweils von zwei kristallographisch unabhängigen dmmba-Liganden koordiniert. Die Koordinationspolyeder um die Metallatome lassen sich im Fall der Verbindung **2b** nicht durch einen klassischen Polyeder beschreiben – die Anordnung der Liganden erfolgt nach rein sterischen Aspekten.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in ° der Verbindung **2b**.

$[\{(dmba)_2Sc(\mu-Cl)\}(\mu-OMe)Sc(dmba)_2]$ (2b)			
C1-Sc1	2.268(2)	Cl1-Sc1	2.604(6)
C10-Sc1	2.255(2)	Cl1-Sc2	2.601(9)
C19-Sc2	2.276(3)		
C28-Sc2	2.261(2)		
N1-Sc1	2.446(2)	C1-Sc1-N1	72.3(0)
N2-Sc1	2.419(2)	C10-Sc1-N2	73.8(6)
N3-Sc2	2.426(2)	C19-Sc2-N3	74.1(3)
N4-Sc2	2.429(2)	C28-Sc2-N4	72.5(0)
O1-Sc1	2.088(2)	Sc1-Cl1-Sc2	86.8(1)
O1-Sc2	2.086(4)	Sc1-O1-Sc2	117.9(2)

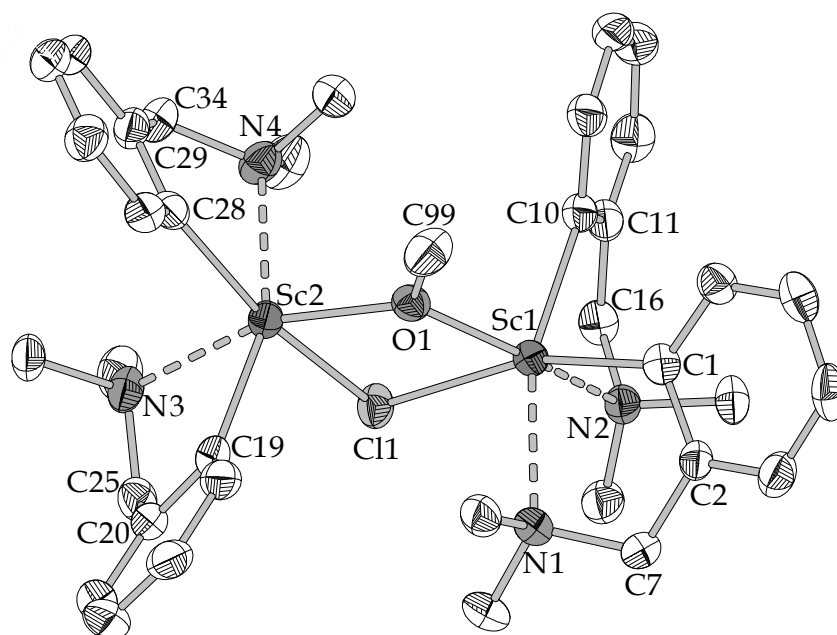


Abbildung 16: Molekülstruktur von Verbindung **2b** (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die chelatisierend koordinierenden dmba-Liganden weisen einen N-Sc-C-Bißwinkel von $72.3(0)^\circ$ bis $74.1(3)^\circ$ auf. Die Metall-Kohlenstoffabstände decken einen Bereich von $2.255(2)$ Å bis $2.276(3)$ Å ab und zeigen damit signifikant kürzere Bindungslängen als in der homoleptischen Verbindung $[\text{Sc}(\text{tppm})_3]$ (**15**) gefunden wurden ($2.363(2)$ Å, vgl. KAPITEL III). Dieser Effekt wurde bereits in KAPITEL II auf die fehlende Stabilisierung der negativen Ladung des Phenylringes durch ein benachbartes, positiviertes Phosphoratom zurückgeführt. Der Vergleich mit $[\text{ScPh}_3(\text{thf})_2]$ (Sc-C: $2.240(3)$ Å bis $2.266(4)$ Å) zeigt jedoch, dass sich die Sc-C-Bindungslänge in einem zu erwartenden Bereich befinden.²⁹ Die Längen der Sc-N-Bindungen belaufen sich auf $2.419(2)$ Å bis $2.446(2)$ Å und liegen damit in dem Bereich der literaturbekannten Bindungsabstände zwischen neutralen Dialkylamino-Liganden und einem Scandiumkation.³⁰ Der verbrückende Methoxy-Ligand weist eine Sc1-O1-Bindungslänge von $2.088(2)$ Å und eine Sc2-O1-Bindungslänge von $2.086(4)$ Å auf. Damit befinden sich auch diese Bindungslängen im Bereich der gemäß der Literatur zu erwartenden Werte ($2.054(0)$ Å bis $2.100(0)$ Å).³¹ Der Sc1-O-Sc2-Winkel im Methoxy-verbrückten, dimeren Komplex $[(\text{phen})(\text{NO}_3)_2\text{Sc}(\mu\text{-OMe})_2]$ beträgt $106.7(4)^\circ$, wohingegen der in Verbindung **2b** gefundene Winkel $117.9(2)^\circ$ deutlich aufgeweitet ist. Die Sc-Cl-Bindungslängen betragen $2.604(6)$ Å beziehungsweise $2.601(9)$ Å und entsprechen den in $[\text{Cp}_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})_2]$ gefundenen Sc-Cl-Abständen eines μ -verbrückenden Chlorido-Liganden.³² Die Sc-Cl-Sc-Winkel beider Verbindungen sind ebenfalls vergleichbar.

Von der Verbindung $[(\text{tmba})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**3**) konnten ebenfalls für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Kristallisation aus Diethylether bei Raumtemperatur erhalten werden. Sie kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $I2_3$ mit einem Viertel der dimeren Formeleinheit sowie 1.33 Äquivalenten Diethylether in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur der Verbindung **3** ist in Abbildung 17 abgebildet, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 4 aufgeführt.

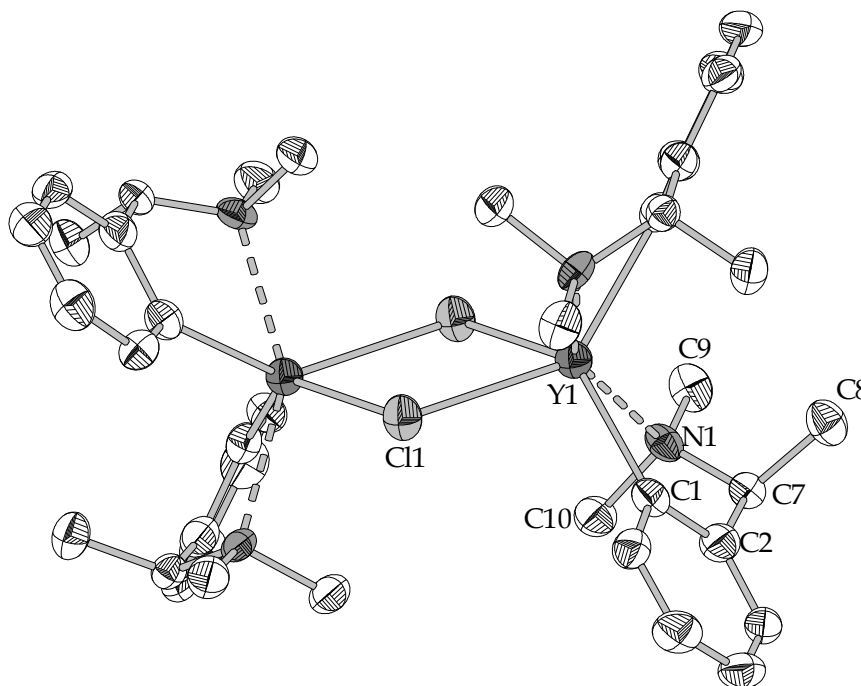


Abbildung 17: Molekülstruktur der Verbindung **3** (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Diethylether wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in ° der Verbindung **3**.

$[(\text{tmba})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (3)			
C1-Y1	2.430(7)	C1-Y1-N1	69.9(3)
N1-Y1	2.500(5)	Y1-Cl1-Y1'	103.1(1)
Cl1-Y1	2.732(7)	Cl1-Y1-Cl1'	76.9(1)

Die Koordination des Zentralatoms lässt sich wie im Fall von Verbindung **2b** nicht durch ein klassisches Polyeder beschreiben. Der tmba-Ligand koordiniert mit einem Bißwinkel von $69.9(3)^\circ$ und entspricht damit den C-Y-N-Winkeln der verwandten homoleptischen Verbindung $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ ($67.3(2)^\circ$ bis $68.6(2)^\circ$). Während die *o*-Methylgruppe des tmba-Liganden in $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ unterschiedliche Konformationen einnimmt und sich entweder parallel (*IN-Konformation*) oder orthogonal (*OUT-Konformation*) zu der durch den Aromaten vorgegebenen Ebene ausrichtet,^{9,10,12} wird in Verbindung **3** ausschließlich die *OUT-Konformation* vorgefunden. Der Vergleich der Y-C-Bindungslängen von Verbindung **3** (2.430(7) Å) mit den in $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ (2.435(7) Å bis 2.471(8) Å) gefundenen zeigt keine

signifikante Abweichung. Die Y-N-Abstände beider Verbindungen differieren deutlicher – während die Y-N-Bindungslänge in $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ in einem Bereich zwischen 2.568(8) Å und 2.666(6) Å angesiedelt ist, wird für die analoge Bindungslänge in Verbindung **3** eine verkürzte Länge von 2.500(5) Å gefunden. Werden jedoch die Y-N-Bindungslängen aus der analogen homoleptischen Verbindung $[\text{Y}(\text{dmba})_3]$, mit dem sterisch weniger anspruchsvollen dmbs-Liganden betrachtet (Y-N = 2.514(3) Å bis 2.601(4) Å), kann gefolgert werden, dass diese Bindungslänge stark von sterischen Einflüssen abhängig ist.

Die Länge der Y-Cl-Bindung befindet sich nach Vergleich mit Verbindungen, die ein analoges $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2]$ -Strukturmotiv aufweisen, im zu erwartenden Bereich (2.657(2) Å bis 2.759(1) Å). Sowohl der Y1-Cl1-Y1'-, als auch der Cl1-Y1-Cl1'-Winkel decken sich mit Verbindungen, die sterisch ähnlich anspruchsvolle Liganden tragen.³³

Homoleptische Arylkomplexe des cupy-Liganden

Die Synthese des *N*-Cumylpyrrolidins wurde bereits einmal in der Literatur beschrieben.³⁴ In vorausgegangenen Arbeiten konnte im eigenen Arbeitskreis eine alternative Synthese ausgehend von dem Cumylamin etabliert werden.¹⁰ Die weitere Umsetzung zu dem Lithiumsalz **1** erfolgte in Hexan bei 0 °C durch die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium (vgl. Experimenteller Teil). Der lithiierte Ligand **1** konnte auf diesem Wege in 48%iger Ausbeute isoliert werden. Auch die Molekülstruktur der Verbindung **1** konnte bereits untersucht werden.¹⁰

Die Umsetzung dreier Äquivalente des Li(cupy) (**1**) mit $[\text{YCl}_3(\text{dme})_3]$ erfolgte in Diethylether bei Raumtemperatur. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt, das Rohprodukt in Toluol aufgenommen und durch Filtration über Celite® von dem entstandenen Lithiumchlorid getrennt. Durch Rekristallisation aus Diethylether konnte Verbindung **4** in elementaranalytischer Reinheit in 67%iger Ausbeute isoliert werden.

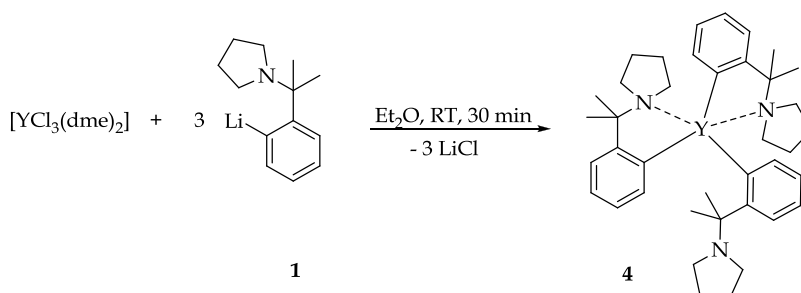


Abbildung 18: Darstellung von $[\text{Y}(\text{cupy})_3]$ (**4**).

Eine NMR-spektroskopische Analyse gestaltete sich in diesem Fall problematisch, da, wie die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **4** zeigen konnte, nur zwei der Amino-Funktionen chelatisierend koordinieren (vgl. Abbildung 20). Die hieraus resultierende Ligandendynamik in Lösung konnte auch durch Messungen bei tiefen

Temperaturen nicht ausreichend eingeschränkt werden, um eine Zuordnung der Signale vornehmen zu können.

Auf analogem Wege konnte durch die Umsetzung von $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$ mit drei Äquivalenten $\text{Li}(\text{cupy})$ (**1**) die Verbindung **5** synthetisiert werden. Die einstündige Reaktion wurde aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Zielverbindung bei 0 °C durchgeführt.

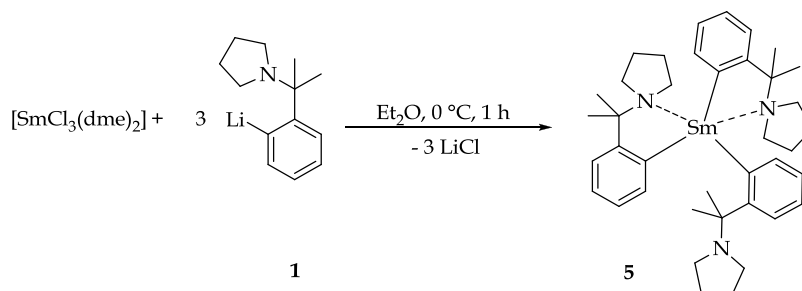


Abbildung 19: Darstellung von $[\text{Sm}(\text{cupy})_3]$ (**5**).

Nach dem Abtrennen des Rohproduktes von gebildetem Lithiumchlorid konnte nach Umkristallisieren aus Diethylether bei -30 °C die Verbindung **5** in 54%iger Ausbeute isoliert werden. Im Gegensatz zur analogen Yttriumverbindung **4** lässt sich Verbindung **5** nur bei tiefen Temperaturen (-30 °C) über längere Zeit lagern.

Auch im Falle von $[\text{Sm}(\text{cupy})_3]$ (**5**) konnte keine aussagekräftige NMR-spektroskopische Analyse erfolgen. Hier wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse eine fünffache Koordination des Zentralatoms nachgewiesen. Durch die ausgeprägte Dynamik des nicht-koordinierten Pyrrolidyl-Restes in Kombination mit dem Paramagnetismus des Samariumkerns konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.

Diskussion der Molekülstrukturen von [Y(cupy)₃] (4) und [Sm(cupy)₃] (5)

Durch Kristallisation von [Y(cupy)₃] (4) aus Diethylether bei Raumtemperatur konnten röntgenstrukturanalytisch untersuchbare Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung 4 kristallisiert im triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei unabhängigen Molekülen von 4 und einem Molekül Diethylether in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 20 abgebildet, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 5 aufgeführt.

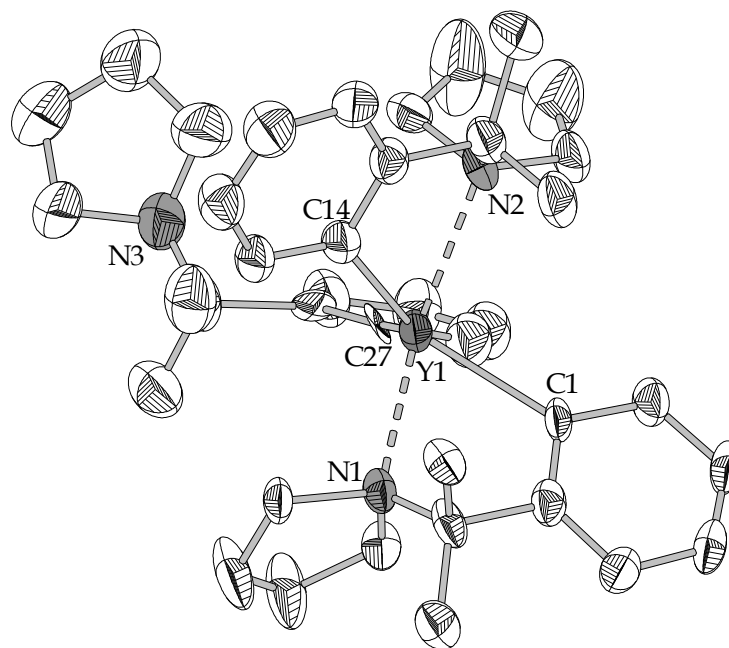


Abbildung 20: Molekülstruktur der Verbindung 4 (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur Molekül A abgebildet; Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das zentrale Yttriumatom wird sowohl in Molekül A als auch in Molekül B von zwei cupy-Liganden chelatisierend koordiniert, während der dritte cupy-Ligand nur über den anionischen Phenylring an das Metallzentrum gebunden ist. Der nicht koordinierte Pyrrolidyl-Rest deutet hingegen von dem Zentralatom weg.

Diese fünffache Koordination deutet auf den hohen sterischen Anspruch des cupy-Liganden hin. Verbindung 4 ist somit das erste Beispiel der Verbindungsklasse homoleptischer, benzylaminbasierter Seltenerdmetall-Komplexe, in dem aus sterischen Gründen keine sechsfache Koordination des Zentralatoms vorliegt.^{5,9-12} Die Koordinationspolyeder um die beiden Zentralatome der Moleküle A und B lassen sich als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben. Während die drei anionischen Arylreste die äquatorialen Positionen einnehmen, werden die axialen Koordinationsstellen von den zwei Pyrrolidyl-Resten besetzt. Die Yttriumatome finden sich in einem Abstand von 0.103(9) Å (Molekül A) beziehungsweise 0.120(9) Å (Molekül B) von der durch die drei äquatorial gebundenen Kohlenstoffatome definierten Ebenen wieder. Die C-Y-C-Bindungswinkel der äquatorial koordinierten Arylringe variieren zwischen 112.2(2)° und 125.2(5)°.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in ° der Verbindung **4**.

[Y(cupy) ₃] (4)			
Molekül A		Molekül B	
C1-Y1	2.440(11)	C40-Y2	2.460(14)
C14-Y1	2.460(13)	C53-Y2	2.476(12)
C27-Y1***	2.162(17)	C66-Y2	2.402(13)
N1-Y1	2.473(11)	N4-Y2	2.536(11)
N2-Y2	2.528(11)	N5-Y2	2.482(11)
C1-Y1-N1	68.9(4)	C40-Y2-N4	68.6(4)
C14-Y1-N2	68.3(4)	C53-Y2-N5	69.8(4)
N1-Y1-N2	156.4(4)	N4-Y2-N5	157.1(3)
C1-Y1-C14	120.7(4)	C40-Y2-C53	121.9(4)
C14-Y1-C27	125.0(5)	C53-Y2-C66	112.2(4)
C27-Y1-C1	113.6(5)	C66-Y2-C40	125.2(5)
ΣY1c*	359.3	ΣY2c*	359.3
Y1 – CCC**	0.103(9)	Y2 – CCC**	0.120(9)

*Winkelsumme der äquatorialen C-Y-C-Winkel um das Zentralatom; **Abstand des Zentralatoms von der durch die drei äquatorial gebundenen Kohlenstoffatome definierten Ebene; ***Aufgrund der zu geringen Kristallgüte ($R_1 = 10.7\%$) wird dieser Wert in der Diskussion nicht berücksichtigt.

Die Summe dieser Winkel beider Moleküle beläuft sich mit 359.3° nahezu auf den Idealwert für eine trigonale Koordination. Die N-Y-N-Winkel weichen durch die Restriktion der Chelatliganden von den idealer Weise zu erwartenden 180° ab und zeigen einen Winkel von $156.4(4)^\circ$ (Molekül A) und $157.1(3)^\circ$ (Molekül B). Eine nahezu ideale trigonale Bipyramide ist zum Beispiel in der Verbindung [ScPh₃(thf)₂] vorzufinden, in welcher die Liganden nicht miteinander verknüpft sind. Die Phenyl-Liganden nehmen hier ebenfalls die äquatorialen, und die THF-Liganden die axialen Positionen ein.²⁹

Die chelatisierend gebundenen cupy-Liganden weisen einen Bißwinkel von $68.3(4)^\circ$ bis $69.8(4)^\circ$ auf und befinden sich damit in dem für diese Ligandenklasse typischen Bereich.⁹⁻¹² Die Y-C-Bindungslängen der chelatisierend gebundenen Liganden betragen $2.440(11)$ Å bis $2.476(12)$ Å und entsprechen ebenfalls den gemäß der Literatur zu erwartenden Werten. Der Y-C-Abstand des ausschließlich über den Arylring gebundenen Liganden ist im Vergleich hierzu leicht verkürzt und weist eine Bindungslänge von $2.402(13)$ Å (Molekül B) auf. Die analoge Bindungslänge des Moleküls A ($2.162(17)$ Å) weicht von diesem Wert vermutlich aufgrund zu geringer Kristallgüte ($R_1 = 10.7\%$) drastisch ab. Hier kann aufgrund nicht verfeinerbarer Fehlordnungen oder Verzwillingung keine konkrete Aussage über die tatsächliche Bindungssituation getroffen werden. Die Y-N-Abstände sind verglichen mit den in [Y(tmba)₃] gefundenen ($2.568(7)$ Å bis $2.666(7)$ Å) mit $2.473(11)$ Å bis $2.536(11)$ Å ebenfalls leicht verkürzt, was vermutlich durch die auf

die fünffache Koordination zurückzuführende, geringere sterische Absättigung des Zentralatoms zu erklären ist.^{10,12}

Von der Verbindung $[\text{Sm}(\text{cupy})_3]$ (**5**) konnten ebenfalls aus Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe monoklinen $P 2_1/a$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 21 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.

In Verbindung **5** wird trotz des größeren Zentralatoms eine mit Verbindung **4** vergleichbare Koordinationsgeometrie vorgefunden. Das zentrale Samariumatom wird von einer verzerrten, trigonalen Bipyramide umgeben. Die Aryl-Liganden nehmen die äquatorialen Positionen ein, während die Pyrrolidyl-Reste die axialen Koordinationsstellen besetzen. Das Samariumatom ist aus der durch die drei metallgebundenen Kohlenstoffatome gebildeten Ebene um $0.159(9)\text{ \AA}$ herausgehoben. Die C-Sm-C-Winkel decken einen Bereich von $110.8(3)^\circ$ bis $128.1(3)^\circ$ ab, wobei die Winkelsumme der C-Sm-C-Winkel mit 358.7° nahe dem erwarteten Wert für eine trigonale Koordination liegt. Der N-Sm-N-Winkel der koordinierten Pyrrolidyl-Reste wird hier ebenfalls durch chelatartige Verknüpfung der Liganden auf $152.0(2)^\circ$ gestaucht.

Der nichtkoordinierende Pyrrolidyl-Rest unterliegt einer Fehlordnung mit einer Gewichtung von 78:22 und ist in der Achse der C28-C33-Bindung um $56.1(6)^\circ$ verkippt. Es konnte jedoch in keiner der beiden Konformationen agostische Wechselwirkungen ausgemacht werden.

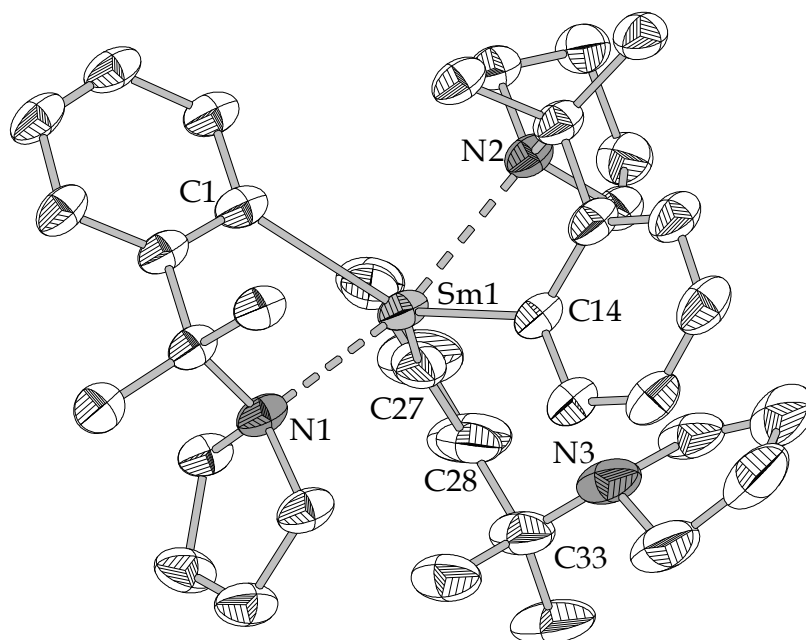


Abbildung 21: Molekülstruktur der Verbindung **5** (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine Lage (Anteil: 78%) der Fehlordnung abgebildet; Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in ° der Verbindung **5**.

[Sm(cupy) ₃] (5)			
C1-Sm1	2.483(4)	C1-Sm1-N1	68.1(5)
C14-Sm1	2.494(4)	C14-Sm1-N2	67.1(3)
C27-Sm1	2.464(4)		
N1-Sm1	2.528(3)	C1-Sm1-C14	119.8(4)
N2-Sm1	2.562(3)	C14-Sm1-C27	128.1(3)
		C27-Sm1-C1	110.8(3)
Sm1-CCC**	0.159(9)	N1-Sm1-N2	152.0(2)
		ΣSm1 _C *	358.7

*Winkelsumme der äquatoriale C-Sm-C-Winkel um das Zentralatom; **Abstand des Zentralatoms von der durch die drei äquatorial gebundenen Kohlenstoffatome definierten Ebene.

Der Bisswinkel der chelatartig koordinierenden cupy-Liganden beläuft sich auf 68.1(5)° und 67.1(3)° und liegt damit in einem zu [Sm(cuda)₃] vergleichbaren Bereich.^{9,12} Die Sm-C-Bindungen liegen zwischen 2.464(4) Å und 2.494(4) Å und finden sich in einem zu erwartenden Bereich wieder, wie der Vergleich mit literaturbekannten Samarium-Aryl-Bindungen zeigt.^{9,12,35} Die Samarium-Stickstoff-Abstände in Verbindung **5** zeigen mit Längen von 2.528(3) Å und 2.562(3) Å eine signifikante Abweichung zu den in der Verbindung [Sm(cuda)₃] gefundenen (2.628(3) Å bis 2.710(4) Å).^{9,12} Dies wurde bereits analog in der Verbindung **4** beobachtet und auf die durch die kleinere Koordinationszahl bedingte, geringere sterische Abstoßung der Pyrrolidyl-Reste zurückgeführt.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Palette verfügbarer Seltenerdmetall-Komplexe auf Basis *ortho*-metallierter Benzylaminderivate erweitert. Es wurde die selektive Synthese zweier heteroleptischer Diaryl-chlorido-Verbindungen des Scandiums (**2**) und Yttriums (**3**) beschrieben. Für diese Verbindungsklasse war bisher nur ein Beispiel bekannt.^{9,12} Die Komplexe lassen sich in guter Ausbeute auf dem Wege der Salzeliminierung aus den solvatisierten Seltenerdmetallchloriden und den lithiierten Ligandvorläufern in NMR-spektroskopischer und elementaranalytischer Reinheit herstellen. Aus strukturellen Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die dimere Struktur beider Verbindungen bestätigt werden.

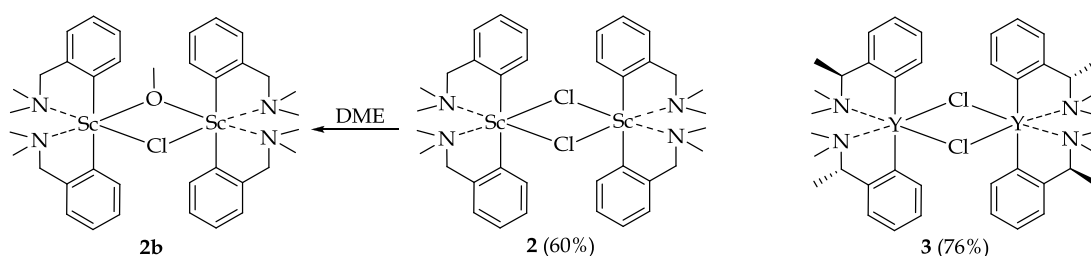


Abbildung 22: Neue heteroleptische Aryl-Komplexe auf Basis *ortho*-metallierter, substituierter Benzylamine.

Im Falle der Verbindung $[(\text{dmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})]_2$ wurde in der Molekülstruktur einer der zwei verbrückenden Chlorido-Liganden durch eine Methoxy-Gruppe substituiert, welche aus der LEWIS-säure katalysierten Spaltung von DME hervorging.

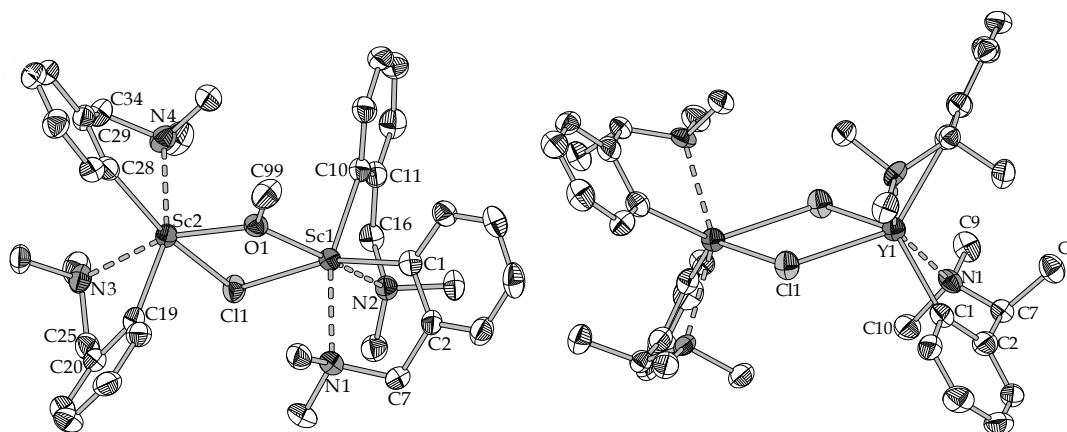


Abbildung 23: Molekülstrukturen von $[(\text{dmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})]\{(\mu\text{-OMe})\text{Sc}(\text{dmba})_2\}$ (**2b**, links) und $[(\text{tmba})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**3**, rechts) (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ihre Attraktivität erlangt diese Verbindungsklasse durch die vielseitige Anwendungsmöglichkeit als Synthesevorläufer – zum einen lässt sich durch eine Salzeliminierungsreaktion die Chlorido-Gruppe selektiv substituieren, zum

anderen kann an diesen thermisch stabilen Verbindungen auch bei hohen Temperaturen durch die selektive Eliminierung eines Arylliganden auch ein nur schwach CH-azider weiterer Ligand eingeführt werden.³⁶

Neben den heteroleptischen Komplexen **2** und **3** konnten homoleptische Aryl-Komplexe mit dem neuen, sterisch hoch anspruchsvollen cupy-Liganden beschrieben werden (vgl. Abbildung 24). Aus der kristallographischen Analyse ging hervor, dass aufgrund des hohen sterischen Anspruchs nur zwei der chelatisierenden Pyrrolidyl-Gruppen in der Lage sind, an das Metallzentrum zu koordinieren. Dies wurde in der Chemie dieser Substanzklasse erstmalig beobachtet.

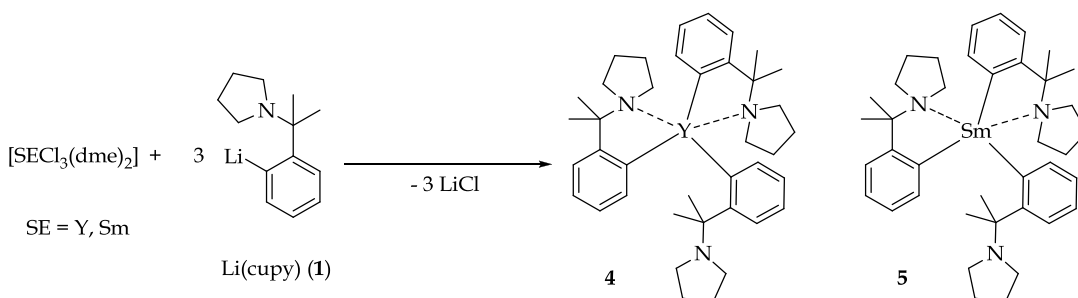


Abbildung 24: Synthese neuer, homoleptischer Aryl-Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen cupy-Liganden.

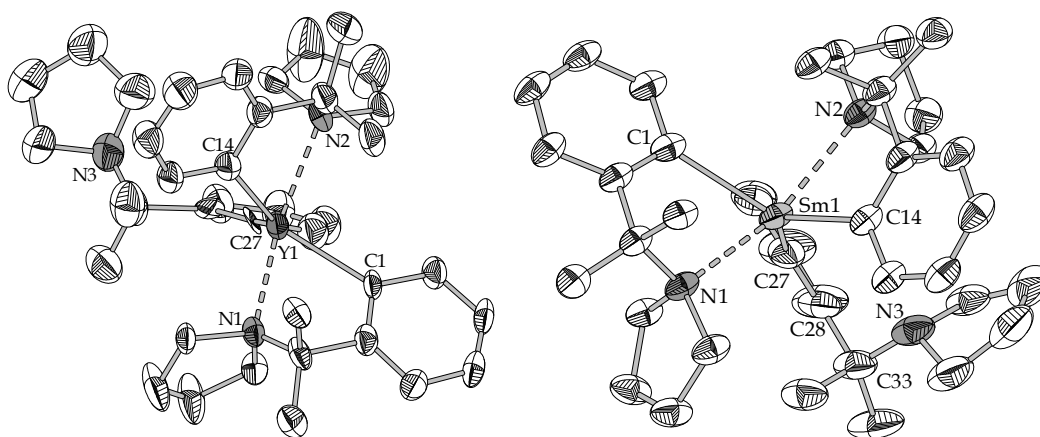


Abbildung 25: Molekülstrukturen der Verbindungen $[Y(cupy)_3]$ (**4**, links) und $[Sm(cupy)_3]$ (**5**, rechts) (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Während die Yttrium-Verbindung **4** in Substanz über Wochen bei Raumtemperatur lagerbar ist, weist die Samarium-Verbindung **5** eine wesentlich höhere thermische Labilität auf – hier ist eine Lagerung bei maximal 0 °C erforderlich.

Weiterhin wurden Versuche zur Syntheseoptimierung des cupy-Liganden unternommen (vgl. Abbildung 26). Hier wurden verschiedene retrosynthetische

Ansätze verfolgt. Zum einen wurde der nukleophile Angriff zweier Methyl-Nukleophile an Benzonitril in Betracht gezogen (Route **A**), zum Anderen der nukleophile Angriff eines entsprechenden Imin- beziehungsweise Imminium-Vorläufers durch ein Äquivalent eines Methyl-Nukleophils untersucht (Route **B** & **C**).

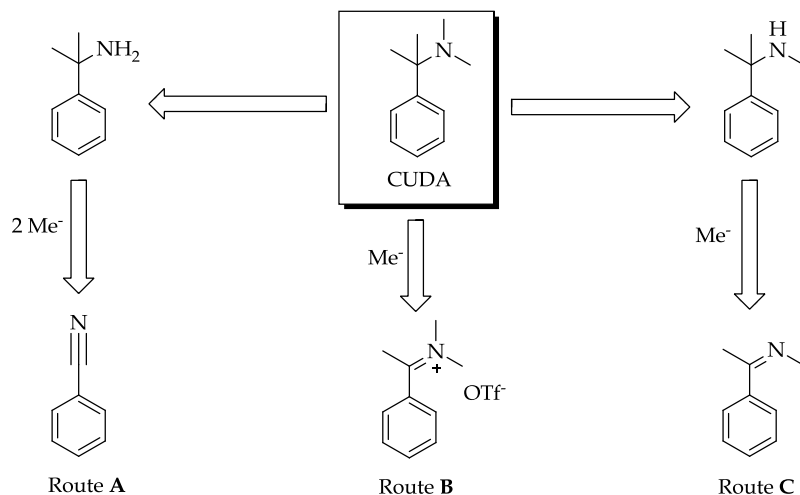


Abbildung 26: Retrosynthetische Darstellungsversuche des cuda-Liganden.

Lediglich über die Route **A** konnte das gewünschte Produkt über eine literaturbekannte Synthese erhalten werden.²⁶ Da sowohl die Ausbeuten (21%) als auch die Selektivität der Reaktion im Vergleich zu der herkömmlichen Synthese geringer waren, stellte dies nicht die erhoffte Verbesserung dar.

Die Routen **B** und **C** konnten nicht das gewünschte Produkt liefern. Hier wurde stets die Bildung des entsprechenden Enamins durch Deprotonierung der α -ständigen Methylgruppe bevorzugt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde schließlich Acetophenon isoliert. Ein nukleophiler Angriff des benzylichen Kohlenstoffatoms konnte jedoch in keiner der durchgeführten Versuche beobachtet werden. Es bleibt demnach festzuhalten, dass der bisherige, literaturbekannte Weg die Methode der Wahl zur Synthese des Cumylamins darstellt.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine präparative Techniken

Sofern mit wasser- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen gearbeitet wurde, wurde die SCHLENK-Technik eingesetzt. Die verwendeten Glasgeräte wurden im Feinvakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon 4.8 der Firma AIR LIQUIDE befüllt. Das hierfür verwendete Argon wurde mittels einer mit P_4O_{10} -Granulat und im Anschluss daran einer mit Solvona® befüllten Säule getrocknet.

Einwaagen und Probenvorbereitungen für analytische Untersuchungen sowie die Aufbewahrung sauerstoff- und/oder hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in *Gloveboxen* (Typ MB 150 BG-I, Fa. BRAUN, Lab Master 130, Fa. BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre.

Verwendete Lösungsmittel, sofern notwendig, wurde nach Standardverfahren unter Schutzgasatmosphäre getrocknet und gereinigt.³⁷ Die Lösungsmittel wurden nach Vortrocknung und Destillation in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) absolutiert.

Kommerziell erhältliche Ausgangsstoffe wurden, soweit nicht anders erwähnt, von den Firmen ACROS ORGANICS, SIGMA-ALDRICH und MERCK bezogen. Eine gegebenenfalls vor dem Einsatz dieser Substanzen erfolgte Aufreinigung wird in den zugehörigen Synthesevorschriften beschrieben.

Spektroskopische und analytische Methoden

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden an den Geräten BRUKER *Avance* 300 (^1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{31}P (121.5 MHz), ^{19}F (282.4 MHz)), BRUKER *DRX* 400 (^1H (400.0 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{31}P (161.9 MHz), ^{11}B (128.4 MHz)), BRUKER *DRX* 500 (^1H (500.1 MHz), ^{13}C (125.8 MHz), ^{31}P (202.3 MHz)), aufgenommen. Sämtliche Spektren wurden ^1H entkoppelt und sofern nicht anders angegeben bei 298 K aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm relativ zu einem entsprechenden Standard (^1H & ^{13}C : TMS, ^{31}P : 85%ige H_3PO_4 , ^{19}F : CFCl_3 , ^{11}B : 15%ige Lösung von $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ in CDCl_3). Die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{AB}}$ beschreibt die Kopplung zweier Kerne A und B mit Kernspin $\frac{1}{2}$ über n Bindungen. Die Kalibration der ^1H - und ^{13}C -Spektren erfolgte mittels der Restprotonen- und Lösungsmittelsignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$: C_6D_6 (7.16/128.02 ppm), THF- d_8 (3.58/67.40 ppm), Toluol- d_8 : (2.08/20.5 ppm). Die Multiplizität der Signale wird wie folgt angegeben: s = Singulett; d = Dublett; dd = Dublett vom Dublett; t = Triplett; dt = Dublett vom Triplett; q = Quartett; quin = Quintett; sept = Septett, m = Multiplett; br = breites Signal. In der Auswertung der NMR-Spektren wurde die Benennung der Positionen am zweifach substituierten Phenylring wie in Abbildung 27 gezeigt gewählt.

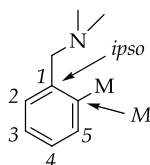


Abbildung 27: Benennung der verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten Aromaten.

Elementaranalyse: Der Gehalt der Elemente C, H und N wurden an dem Gerät CHN-Rapid der Fa. HERAEUS bestimmt. Proben wasser- und luftempfindlicher Substanzen wurden in der *Glovebox* in kaltverschweißten Zinntiegeln abgefüllt. Der Chloridgehalt wurde argentometrisch ermittelt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozenten.

Kristallstrukturanalyse: Die Messung der Einkristallröntgen-Diffraktogramme erfolgte an Flächendetektor-systemen (IPDS I, IPDS II, Fa. STOE) am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durch Dr. K. Harms, G. Geisseler und R. Riedel. Für die Messungen wurde ein Standardgraphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) verwendet. Die Datensammlung erfolgte mit der IPDS Software X-Area der Fa. STOE.³⁸ Die Integration der gesammelten Daten wurde in der Serviceabteilung durchgeführt während das Lösen und Verfeinern selbst vorgenommen wurde. Absorptionskorrekturen wurden, wenn möglich, semiempirisch unter Verwendung von Multiscans durchgeführt.³⁹ Für die Strukturlösung wurden direkte Methoden verwendet (Sir-92,⁴⁰ Sir-97,⁴¹ Sir-2002,⁴² Sir-2004⁴³ und SHELXS-86⁴⁴). Für die Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet (SHELXL-97).⁴⁵ Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden die Lagen aller Atome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome, die an strukturausbildenden Wasserstoffbrückenbildungen beteiligt sind oder deren Vorhandensein maßgebenden Einfluss auf die Molekülstruktur besitzt, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Zur Darstellung der Strukturen wurde das Programm Diamond verwendet.⁴⁶ Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen sind im kristallographischen Anhang zu finden.

Infrarot-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurde an einem ATR-FT-IR Spektrometer des Typs *Alpha-P* der Fa. BRUKER aufgenommen. Die Messungen erfolgten in der *Glovebox* in Substanz. Die Absorptionsbanden sind in cm⁻¹ angegeben. Die Charakteristik der Absorptionsbanden wird wie folgt beschrieben: w = *weak*, m = *medium*, s = *strong*, br = *broad*, ν = Wellenzahl in cm⁻¹.

Massenspektrometrie: Elektronenstoß(EI)- und Felddesorptions(FD)-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN MAT CH7-Spektrometer aufgenommen (Elektronenenergie = 70 eV). Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Proben wurden in der *Glovebox* vorbereitet. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf

die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden die wichtigsten Fragmente angegeben.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Molekulargewichte und Polydispersitäten wurden durch Gelpermeationschromatographie relativ zu Polystyrol-Standards in THF bei 20 °C bestimmt. Die GPC-Messungen des Polyisoprens erfolgten in reinem THF, während für die Messung der Polyester dem THF 5 Vol% Trifluoressigsäure zugesetzt wurden. Die Polymere wurden in Eluenten mit einer Konzentration von $c \approx 1$ g/L gelöst und manuell injiziert. Der Eluentfluss betrug 1 mL/min, verwendet wurde eine Vorsäule PSS SDV 50 8 mm (5 μ m) und eine Trennsäulen PSS SDV linear 300 8 mm (5 μ m). Zur Detektion wurde ein RI-Detektor der Fa. KNAUER verwendet. Die Auswertung des Brechungsindexsignals erfolgte nach konventioneller Kalibration mit engverteilten Polystyrolstandards mit der Software WinGPC Unity (6807) der Fa. PSS. Die Polydispersität ist definiert als $PD = \frac{M_w}{M_n}$,

wobei das Zahlenmittel M_n durch $M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$ definiert ist. Das Gewichtsmittel

M_w ist gegeben durch $M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$ mit N_i = Molzahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i .

Thermogravimetrische Analyse (TGA) & Differentialkalorimetrische Analyse (DSC): Die Thermogravimetrische Analyse wurde an einem Gerät des Typs TGA/SDTA 851 (Fa. METTLER TOLEDO) durchgeführt. Für die TGA-Messungen wurde die Probe jeweils mittels der im Gerät integrierten Ultra-Mikro-Waage in einen 70 μ L-Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Die DSC-Messungen der Polymerproben wurde an einem Gerät der Fa. METTLER TOLEDO des Typs DSC 821e durchgeführt. Hierfür wurden 6 bis 8 mg der Substanz jeweils in einen 40 μ L-Aluminiumtiegel eingewogen. In den Deckel des verschlossenen Tiegels wurde ein Loch gestochen um einen Druckausgleich zu gewährleisten. Es wurde ein Temperaturprogramm mit zwei Zyklen verwendet. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von -90 bis 60 °C bei Heizraten von 10 K/min gemessen.

Synthese literaturbekannter Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert beziehungsweise wie gekauft eingesetzt: *o*-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyllithium (Li(dmba)) ausgehend von käuflichem Benzylamin,^{15,47,48} *o*-(*S*-(-)-*a,N,N*-Trimethylaminomethyl)phenyllithium (Li(tmba)) ausgehend von käuflichem *S*-(-)-*a*-Phenylethylamin,^{16,47} Cumylamin ausgehend von käuflichem *a*-Methylstyrol,¹⁷ die THF-, sowie DME-Solvate der Seltenerdmetallchloride ([ScCl₃(thf)₃], [YCl₃(thf)₃], [LuCl₃(thf)₃], [SmCl₃(thf)₂],

[NdCl₃(thf)₂], [YCl₃(dme)₂], [SmCl₃(dme)₂]) wurden analog der literaturbekannten Protokolle synthetisiert;⁴⁹ N-(*a*-Methylbenzyliden)methylamin;¹⁹ Dimethyl(*a*-methylbenzyliden)ammonium-trifluormethansulfonat.²³

Synthese neuer Verbindungen

N-Cumylpyrrolidin: 6.00 g Cumylamin (44 mmol) wurden in 100 mL Ethanol gelöst und mit 12.3 g fein gemörsertem Kaliumcarbonat (88 mmol) versetzt. Nachfolgend wurden langsam 5.3 mL 1,4-Dibrombutan zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein Überschuss konzentrierter Salzsäure zugesetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Rückstand wurde in 100 mL Wasser aufgenommen und mit Natronlauge neutralisiert. Die hierbei gebildete organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit 30 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen vom Lösungsmittel befreit. Das blass gelbe, ölige Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt (135-137 °C, 12 mbar). Es wurden 7.20 g (86%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.46 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.71 (s, br, 4H, (CH₂)₂), 2.56 (s, br, 4H, N(CH₂)₂), 7.21 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H_p), 7.32 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H_m), 7.53 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H_o) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.8 (C(CH₃)₂), 24.5 ((CH₂)₂), 46.2 (N(CH₃)₂), 58.0 (C(CH₃)₂), 126.2 (C_p, C_o), 127.8 (C_m), 147.4 (C_{ipso}) ppm.

Li(cupy) (**1**): 6.00 g *N*-Cumylpyrrolidin (31.7 mmol) wurden in 100 mL Hexan gelöst und langsam bei 0 °C mit 21.5 mL *t*BuLi-Lösung (2M in Hexan, 41.2 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei aus der eingangs farblosen Lösung eine beigefarbene Suspension bildete. Das Volumen wurde anschließend am Feinvakuum auf ein Drittel reduziert und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Die gelblichen Kristalle wurden abfiltriert und im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurden 3.00 g (48%) eines blass gelben, kristallinen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.02 (s, br, 4H, (CH₂)₂), 1.45 (s, br, 6H, C(CH₃)₂), 1.99 (s, br, 4H, N(CH₂)₂), 7.23 (m, br, 3H, H₂, H₃, H₄), 8.35 (s, br, 1H, H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.2 (C(CH₃)), 23.5 (C(CH₃)), 30.2 ((CH₂)₂), 46.3 (N(CH₂)₂), 62.0 (C(CH₃)₂), 121.7 (C₄), 125.5 (C₂), 125.7 (C₃), 140.6 (C₁), 161.1 (C₅), 215.0 (C_{Li}) ppm.

Elementaranalyse C₁₃H₁₈LiN (195.23 g/mol); *berechnet*: C, 79.93; H, 9.30; N, 7.18; *gefunden*: C, 78.88; H, 9.17; N, 7.01.

IR-Spektroskopie (v/cm⁻¹): 2964(m), 2872(w), 1589(w), 1477(w), 1436(m), 1420(w), 1380(w), 1363(w), 1298(m), 1265(w), 1239(w), 1167(m), 1116(m), 1076(m), 1046(m),

988(w), 928(w), 904(w), 843(m), 772(m), 760(m), 710(m), 700(m), 573(m), 534(m), 502(s), 413(s).

$[(dmba)_2Sc(\mu-Cl)]_2$ (2): 166 mg $[ScCl_3(dme)_2]$ (0.5 mmol) wurden in 15 mL Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt und langsam portionsweise mit 141 mg Li(dmba) (1.0 mmol) versetzt. Es bildete sich eine gelbliche Suspension, die weitere 30 Minuten gerührt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das gebildete Lithiumchlorid über Celite® abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde erneut im Feinvakuum entfernt und das schwach gelbe Rohprodukt aus Diethylether bei -30 °C umkristallisiert. Es konnten 105 mg (60%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes isoliert werden. Durch Rekristallisation aus Diethylether/Pentan (1:1) wurden für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\{[(dmba)_2Sc(\mu-Cl)]\}\{[(dmba)_2Sc(\mu-OMe)]\}$ erhalten.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.92 (s, 3H, NCH_3), 2.00 (s, 3H, NCH_3), 3.05 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 13.4 Hz, CH_2), 3.96 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 13.2 Hz, CH_2), 6.95-6.97 (m, 1H, H_4), 7.19-7.22 (m, 2H, H_2 , H_3), 8.19 (m, 1H, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 45.4 (NCH_3), 47.2 (NCH_3), 69.7 (CH_2), 123.9 (C_4), 125.4 (C_3), 126.2 (C_2), 137.7 (C_1), 145.2 (C_5), (C_{Sc} wurde nicht beobachtet) ppm.

Elementaranalyse $C_{36}H_{48}Cl_2N_4Sc_2$ (697.61 g/mol); berechnet: C, 61.98; H, 6.94; N, 8.03; gefunden: C, 60.58; H, 6.90; N, 7.55.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 3036(w), 2967(m), 2862(w), 2833(m), 1465(m), 1426(m), 1356(w), 1235(w), 1098(m), 1040(m), 1016(m), 992(m), 978(m), 840(m), 822(m), 736(s), 714(w), 696(w), 643(m), 620(w), 475(m), 450(m), 417(s).

$[(tmba)_2Y(\mu-Cl)]_2$ (3): 206 mg $[YCl_3(thf)_3]$ (0.5 mmol) wurden in 20 mL Diethylether suspendiert und langsam portionsweise mit 155 mg Li(tmba) (1.0 mmol) versetzt. Erfolgt die Zugabe zu schnell bildet sich $[Y(tmba)_3]$. Nach Beendigung der Zugabe wurde die gelbliche Suspension für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Das gebildete Lithiumchlorid wurde über Celite® abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingengt und das Rohprodukt aus Diethylether umkristallisiert. Nach Abdekantieren und Trocknen am Feinvakuum konnten 160 mg (76%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes erhalten werden. Durch Rekristallisation aus Diethylether/Pentan (1:1) konnten geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.31 (d, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $CH(CH_3)$), 2.06 (s, 3H, NCH_3), 2.62 (s, 3H, NCH_3), 2.88 (q, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $CH(CH_3)$), 6.87 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, H_2), 7.14-7.19 (m, 1H, H_4), 7.29 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, H_3), 8.15 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 26.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)$), 44.7 (NCH_3), 45.0 (NCH_3), 74.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)$), 126.6 (C_4), 124.9 (C_3), 124.3 (C_2), 138.3 (C_1), 154.3 (C_5), 183.2 (d, $^1J_{\text{CY}}$ = 47.6 Hz, C_Y) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Y}_2$ (841.62 g/mol); *berechnet*: C, 57.08; H, 6.71; N, 6.66; *gefunden*: C, 54.04; H, 6.34; N, 6.81.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 3032(w), 2964(m), 2868(w), 2834(w), 1459(w), 1422(w), 1234(w), 1099(w), 1066(w), 1037(m), 1018(w), 1001(w), 934(m), 815(w), 763(s), 718(s), 637(w), 625(w), 551(w), 512(w), 455(m), 437(w), 420(s).

[Y(cupy)₃] (**4**): 206 mg [YCl₃(thf)₃] (0.5 mmol) wurden zusammen mit 293 mg Li(cupy) (1.5 mmol) eingewogen und in 10 mL Diethylether suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Das entstandene Lithiumchlorid wurde über Celite® abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Diethylether umkristallisiert. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurden die beigefarbenen, Kristalle am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 219 mg (67%) der Zielverbindung isoliert.

Eine Auswertung der NMR-spektroskopischen Analyse dieser Substanz war aufgrund der sehr ausgeprägten Liganddynamik nicht möglich. Die aufgeführten Signale des Protonenspektrums sind daher nur als *fingerprint* der Verbindung **4** zu betrachten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.94 (s, br), 1.20 (s, br), 1.31 (s, 6H C(CH_3)), 1.48 (s, br), 1.56 (s, br), 1.86 (s, br), 2.45 (s, br), 7.22-7.42 (m, H_{Ar}), 7.57-7.60 (m, H_{Ar}), 8.90 (s, br, H_5) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{Y}$ (653.77 g/mol); *berechnet*: C, 71.65; H, 8.33; N, 6.43; *gefunden*: C, 70.44; H, 8.01; N, 6.76.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 2964(w, br), 1597(w), 1482(w), 1444(w), 1298(w), 1259(m), 1176(w), 1090(m), 1016(m), 857(w), 795(m), 762(m), 699(m).

[Sm(cupy)₃] (**5**): 200 mg [SmCl₃(thf)₂] (0.5 mmol) wurden zusammen mit 293 mg Li(cupy) (1.5 mmol) eingewogen und in 10 mL Diethylether suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde umgehend auf 0 °C gekühlt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 0 °C am Feinvakuum entfernt und der Rückstand in vorgekühltem Toluol aufgenommen. Nach Filtration über einen 0.45 μm Spritzenfilter wurde das Toluol vollständig entfernt und das Rohprodukt aus Diethylether bei -30 °C umkristallisiert. Es konnten 193 mg (54%) der Verbindung **25** isoliert werden.

Eine NMR-spektroskopische Analyse dieser Substanz war aufgrund der sehr ausgeprägten Liganddynamik in Kombination mit dem schwachen Paramagnetismus des Samariumkerns nicht möglich. Durch Rekristallisation aus

Diethylether bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse C₃₉H₅₄N₃Sm (715.23 g/mol); *berechnet*: C, 65.49; H, 7.61; N, 5.88; *gefunden*: C, 61.18; H, 7.33; N, 5.60.

IR-Spektroskopie (ν/cm⁻¹): 3036(w), 2975(s), 2870(m), 2807(w), 1445(w), 1420(w), 1365(m), 1260(w), 1238(m), 1169(m), 1153(m), 1116(w), 1104(w), 1087(m), 1052(m), 1008(w), 968(w), 917(w), 917(w), 893(m), 763(s), 714(s), 700(m), 651(w), 635(w), 565(w), 553(w), 411(m).

V. LITERATUR

1. Manzer, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, (26), 8068-8073.
2. Hart, F. A.; Saran, M. S. *Chem. Commun.* **1968**, (24), 1614a; Hart, F. A.; Massey, A. G.; Saran, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, (1), 147-154.
3. Wayda, A. L.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Organometallics* **1984**, 3, (6), 939-941.
4. Booi, M.; Kiers, N. H.; Heeres, H. J.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, (1-2), 79-86.
5. Wayda, A. L.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1985**, 4, (8), 1440-1444.
6. Booi, M.; Kiers, N. H.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Organometallics* **1989**, 8, (10), 2454-2461.
7. Hillesheim, N. S.; Sundermeyer, J. *Terrae Rarae* **2009**, 17, 1-5.
8. Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, (9), 3435-3449.
9. Petrov, A. R., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2008**.
10. Thomas, O., *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2008**.
11. Petrov, A. R.; Rufanov, K. A.; Harms, K.; Sundermeyer, J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, (7-8), 1212-1218.
12. Petrov, A. R.; Thomas, O.; Harms, K.; Rufanov, K. A.; Sundermeyer, J. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, (25-26), 2738-2746.
13. Hillesheim, Nina S.; Elfferding, M.; Linder, T.; Sundermeyer, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, (9-10), 1776-1782.
14. Gribkov, D. V.; Hultsch, K. C. *Chem. Commun.* **2004**, (6), 730-731; Hultsch, K. C.; Hampel, F.; Wagner, T. *Organometallics* **2004**, 23, (11), 2601-2612; Gribkov, D. V.; Hultsch, K. C.; Hampel, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (11), 3748-3759; Rufanov, K. A.; Müller, B. H.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *New J. Chem.* **2006**, 30, (1), 29-31; Vitanova, D. V.; Hampel, F.; Hultsch, K. C. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, (21), 4690-4701; Rufanov, K. A.; Spannenberg, A. *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, (1), 32-34.
15. Jones, F. N.; Zinn, M. F.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, (3), 663-665.
16. van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H. *Tetrahedron* **1989**, 45, (2), 569-578.
17. Baldermann, D., Kalir A. *Synthesis* **1978**, (1), 24-26.
18. Ritter, J. J.; Kalish, J. *Org. Synth.* **1973**, 5, 471-473; Kornblum, N.; Fifolt, M. J. *Tetrahedron* **1989**, 45, (5), 1311-1322.
19. Evans, D. A. D., L.A. *Org. Synth.* **1974**, 54, 93-96.
20. Krasovskiy, A.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, (25), 3333-3336.
21. Böhme, H.; Plappert, P. *Chem. Ber.* **1975**, 108, (11), 3574-3581; Böhme, H.; Plappert, P. *Chem. Ber.* **1975**, 108, (9), 2827-2833.
22. Nath, M.; Goyal, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2000**, 30, (9), 1791 - 1804.
23. Schroth, W.; Jahn, U.; Ströhl, D. *Chem. Ber.* **1994**, 127, (10), 2013-2022.
24. Cook, L. S.; Wakefield, B. J. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, (2), 147-150; Cook, L. S.; Wakefield, B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2392-2397.
25. Ciganek, E. J. *Org. Chem.* **1992**, 57, (16), 4521-4527; Calderwood, D. J.; Davies, R. V.; Rafferty, P.; Twigger, H. L.; Whelan, H. M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, (7), 1241-1244.
26. Tomashenko, O.; Sokolov, V.; Tomashevskii, A.; Potekhin, A.; de Meijere, A. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, (10), 1421-1426.
27. Wang, R.; Gregg, B. T.; Zhang, W.; Golden, K. C.; Quinn, J. F.; Cui, P.; Tymoshenko, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, (50), 7070-7073.
28. Liu, B.; Liu, X.; Cui, D.; Liu, L. *Organometallics* **2009**, 28, (5), 1453-1460.
29. Putzer, M. A.; Bartholomew, G. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, (11), 1777-1778.
30. Neculai, Ana M.; Neculai, D.; Nikiforov, Grigori B.; Roesky, Herbert W.; Schlicker, C.; Herbst-Irmer, R.; Magull, J.; Noltemeyer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, (17), 3120-3126; Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. *Chem. Commun.* **2008**, (17), 2019-2021.
31. Cotton, S. A.; Fisher, V. M. A.; Raithby, P. R.; Schiffrers, S.; Teat, S. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, (7), 822-824.
32. Atwood, J. L.; Smith, K. D. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1973**, (22), 2487-2490.
33. Evans, W. J.; Fujimoto, C. H.; Ziller, J. W. *Chem. Commun.* **1999**, (4), 311-312.
34. Denton, S. M.; Wood, A. *Synlett* **1999**, 1999, (01), 55-56.

35. Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *Organometallics* **1985**, 4, (1), 112-119; Niemeyer, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, (8), 1413-1418.
36. Hillesheim, N. S., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2011**.
37. Amarego, W. L.; Perrin, D. D., *Purification of laboratory chemicals*. Elsevier: Burlington, **1996**; Vol. 4.
38. *IPDS-Software*, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, **1996**.
39. Blessing, R. H. *Acta Crystallogr. Sect A* **1995**, 51, 33-38.
40. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, G.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Gualiardi, A.; Polidori, G. *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
41. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, G.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Gualiardi, A.; Polidori, G. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
42. Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Caro, L. D.; Giacovazzo, C.; Marchesini, S.; Chapman, H. N.; He, H.; Howells, M. R.; Wu, J. S.; Weierstall, U.; Spence, J. C. H. *Acta Cryst.* **2004**, A60, 331-338.
43. Burla, M. C.; Caliendo, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Caro, L. D.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381-388.
44. Robinson, W. T.; Sheldrick, G. M., *Crystallographic Computing 4. Techniques and New Technologies*, International Union of Crystallography, Oxford Univ. Press: **1988**.
45. Sheldrick, G. M., *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1993**.
46. Brandenburg, K., *Diamond, Release 3.0*, Crystal Impact GbR: Bonn, **2004**.
47. Roland N. Icke, B. B. W., Gordon A. Alles *Org. Synth.* **1945**, 25, 89-92.
48. Lappert, M. F.; Hankey, D. R. *Inorg. Synth.* **1989**, 8, 150-152.
49. Willey, G. R.; Woodman, T. J.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1997**, 16, (19), 3385-3393; Baisch, U.; Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Conti, R.; Labella, L.; Marchetti, F.; Quadrelli, E. A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, (5), 1538-1548.

KAPITEL II:

CHEMIE ORTHO-METALLIERTER TRIPHENYL-OXIDO-, -SULFIDO- & - IMINOPHOSPHORANE

I. EINLEITUNG	49
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
Lithiierung des Triphenylphosphinoxids (tppo)	55
Transmetallierung auf Zink und Zinn(II)	58
Syntheseversuche homoleptischer Seltenerdmetall-tppo-Komplexe über Salz- & Alkaneliminierung	63
Darstellung homoleptischer Seltenerdmetall-Komplexe <i>via</i> one-pot-Synthese	71
Syntheseversuch analoger Triphenylphosphinsulfid-Komplexe	76
Syntheseversuch analoger, ortho-metallierter Triphenyliminophosphoran-Komplexe	78
III. ZUSAMMENFASSUNG	85
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	89
Synthese literaturbekannter Verbindungen	89
Synthese neuer Verbindungen	89
[<i>o</i> -LiC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O] (6)	89
[<i>o</i> -Sn(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O) ₂] (7)	90
[<i>o</i> -Zn(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O) ₂] (8)	90
[<i>o</i> -Sc(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O) ₃] (10)	91
[<i>o</i> -Y(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O) ₃] (11)	91
[<i>o</i> -Lu(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O) ₃] (12)	92
[<i>o</i> -Yb(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=O) ₃] (13)	93
Partielle Deuterierung von Triphenylphosphinoxid	93
Syntheseversuch von [<i>o</i> -Y(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=S) ₃]	94
(C ₆ H ₅) ₃ P=N-Ad (14)	94
<i>o</i> -LiC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=N-Ad (15)	94
V. LITERATUR	95

I. EINLEITUNG

Mit Entdeckung der WITTIG-Olefinierung erlangte auch das klassische Nebenprodukt dieser C=C-Doppelbindungsknüpfung, das Triphenylphosphinoxid vermehrte Aufmerksamkeit.¹ Es wird bei der Bindungsmetathese einer Carbonylverbindung mit dem Triphenylmethylenphosphoran oder dessen substituierten Derivaten gebildet. Aber auch in anderen organischen Transformationen wie der APPEL-Reaktion, der STAUDINGER-Reduktion von organischen Aziden sowie der MITSUNOBU-Reaktion wird die Bildung dieser stabilen Verbindung als Triebkraft genutzt.² Schnell nach ihrer Entdeckung erlangte die WITTIG-Reaktion auch industrielle Bedeutung in der Synthese von Carotinoiden.³ Durch die Anwendung in der technischen Vitamin A Synthese der Fa. BASF ist Triphenylphosphinoxid seit geraumer Zeit in großen Mengen verfügbar geworden, womit es sich zu einem wirtschaftlich attraktiven Substrat in der synthetischen Chemie entwickelt hat.⁴ Durch seine Eigenschaft als guter O-Donorligand hat es auch in der Chemie der Übergangsmetalle breit gefächert Verwendung gefunden.⁵

Bindungsverhältnisse der Phosphoryl-Gruppe (P=O)

Die starke Donorfähigkeit der Phosphoryl-Gruppe lässt sich verstehen wenn die Sauerstoff-Phosphor-Bindung nicht als eine klassische Doppelbindung bestehend aus einer σ - und einer π -Bindung betrachtet wird (vgl. Abbildung 1, II). Diese Beschreibung wird zwar durch experimentell bestimmte Dissoziationsenergien und Bindungslängen gestützt, jedoch nimmt sie eine Verletzung der Oktettregel in Kauf. Auf Basis theoretischer Rechnungen konnte diese Interpretation allerdings früh korrigiert werden.⁶ Vielmehr ist die Phosphoryl-Bindung primär als eine σ -Donorbindung der R_3P -Gruppe zu einem 6VE-Sauerstoffatom zu verstehen (Formel I), die durch starke negative Hyperkonjugation zweier symmetrieäquivalenter p-Orbitale des Sauerstoffes in antibindende Orbitale der Phosphor-Rest-Bindung unterstützt wird.^{7,8} Damit wird auch die aus theoretischen Rechnungen bestimmte Bindungsordnung von ungefähr 1.3 plausibel.⁷ Eine Bindungssituation wie in der Resonanzstruktur IV (Abbildung 1) vermeidet zwar ebenfalls die Verletzung der Oktettregel, jedoch wurde keine vollständige Ladungstrennung gefunden. Somit ist vermutlich am treffendsten Formel III zur Beschreibung heranzuziehen.⁹ Die starke Polarisierbarkeit wird zudem durch die Verlängerung der P-O-Bindung deutlich (0.2-0.3 Å), wenn die Phosphoryl-Gruppe an ein LEWIS-saures Metallzentrum koordiniert.⁸

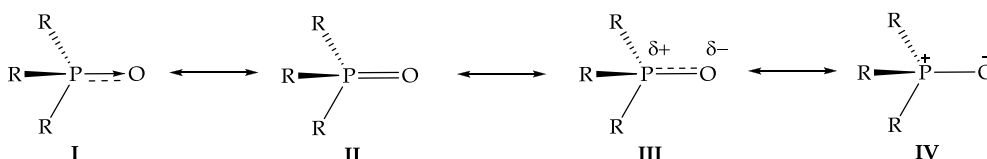


Abbildung 1: Mesomere Grenzformen der Phosphoryl-Bindung.

Phosphinoxid-Liganden in der Seltenerdmetallchemie

In der Koordinationschemie der Seltenen Erden haben sich Phosphoryl-Liganden aufgrund der hervorstechenden Oxophilie dieser Elementgruppe in weiten Bereichen etabliert. Neben ihrer stabilisierenden Eigenschaft als Coligand in der Molekülchemie der LEWIS-sauren Seltenerdmetalle werden Trialkylphosphinoxid-Liganden wie Trioctyl- oder Tributylphosphinoxid aber auch Triphenylphosphinoxid in Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren der Seltenen Erden als potente Komplexmierungsmittel verwendet.^{10,11} Aktuelles Forschungsgebiet ist auch die Analyse und Aufbereitung von radioaktiven Abfällen, die sowohl bei der Gewinnung der Seltenen Erden als auch bei der Aufbereitung von Kernbrennstoffen anfallen.¹² Während dieses Prozesses ist eine genaue Kenntnis über den Gehalt der aufgrund ihres großen Neutroneneinfangquerschnitts als Neutronengift bekannten Seltenen Erden für die weitere Verwendung von Gemischen radioaktiver Substanzen relevant. Ein Ansatz in der Entwicklung chemischer Sensoren für eine onlineanalytische Bestimmung in diesem Bereich basiert ebenfalls auf der starken Phosphoryl-Seltenerdmetall(SEM)-Bindung.¹² Weitere Anwendung finden Phosphinoxid-Liganden auch als Moderatoren in der Polymerisationskatalyse um die Polymerisationsgeschwindigkeit und Polydispersität zu steuern.¹³

Ortho-metalliertes Triphenylphosphinoxid (tppo) in der Literatur

Verbindungen des cyclometallierten Triphenylphosphinoxid-Liganden (tppo, gemäß Abbildung 2), wie er in der vorliegenden Arbeit primär behandelt wird, sind in der Literatur nur spärlich vertreten.

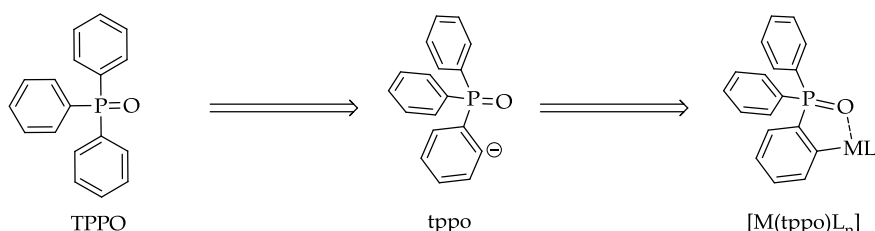


Abbildung 2: Schematische Darstellung des tppo-Liganden und dessen cyclometallierter Variante.

Erste Hinweise auf den tppo-Liganden wurden 1984 durch SCHLOSSER *et al.* publiziert, die eine Lithium-Verbindung des tppo-Liganden über Metallierung des Phosphinoxids mit Phenyllithium erzeugten. Hinweise auf die Existenz der postulierten Verbindung wurden allerdings nur über Derivatisierungsreaktionen gewonnen.¹⁴ Eine NMR-spektroskopische oder strukturelle Analyse erfolgte aber nicht. Kurz darauf wurden von WEICHMANN *et al.* mit einer Serie von Sn(IV)-Komplexen Verbindungen des tppo-Liganden in Kombination mit einem LEWIS-aziden Hauptgruppenelement veröffentlicht.^{15,16} [Sn(tppo)Me₂Cl] konnte zudem als erste Verbindung strukturell charakterisiert werden.

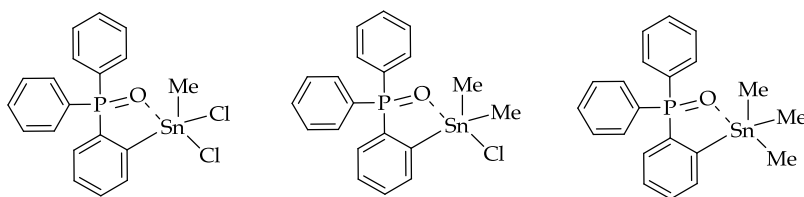


Abbildung 3: Sn(IV)-Verbindungen des tppo-Liganden.^{15,16}

Weitere Verbindungen des Typs $[M(tppo)L_n]$ konnten mit $[MnBz(CO)_5]$ unter Eliminierung von Toluol und einem Äquivalent CO erhalten werden. Die Verbindung $[Mn(tppo)(CO)_4]$ wurde ebenfalls kristallographisch untersucht.¹⁷ Eine weitere Verbindung eines späten Übergangsmetalls wurde auf ähnlichem Wege synthetisiert. Die Oxidation von $[o-Pt(C_6H_4PPh_2)_2]$ mit elementarem Brom lieferte als Nebenprodukt $[Pt(tppo)_2Br_2]$.¹⁸

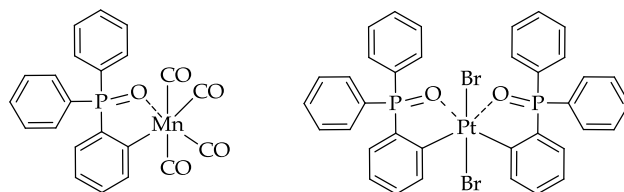


Abbildung 4: tppo-Verbindungen mittlerer und später Übergangsmetalle.

Im Falle der von BENNETT *et al.* publizierten Synthese von $[Hg(tppo)_2]$ (**B**, Abbildung 5) liegt eine noch wesentlich weniger reaktive Metall-Kohlenstoff-Bindung vor. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten $o-LiC_6H_4PPh_2$ mit $HgCl_2$ generierte zunächst $o-Hg(C_6H_4-PPh_2)_2$ welches durch angeschlossene Oxidation des anionischen Phosphinliganden mit 30%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung den bisher einzigen bekannten homoleptischen Komplex des *ortho*-metallierten tppo-Liganden lieferte.¹⁹ Dieser konnte unter Anderem auch strukturell untersucht werden.

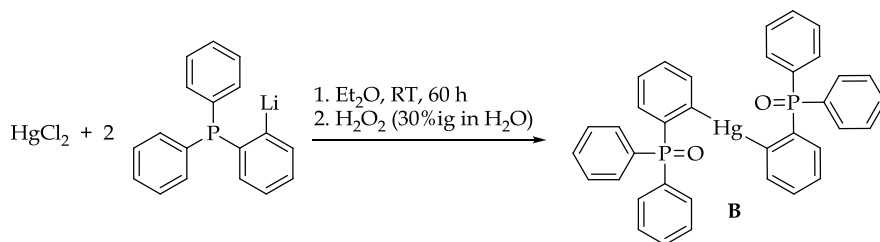


Abbildung 5: Darstellung von $[Hg(tppo)_2]$ (**B**).¹⁹

TILLEY *et al.* konnten den tppo-Liganden erstmalig erfolgreich an einem Seltenerdmetall einführen. Durch die sterisch enorm anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp^*) konnte $[Cp^*_2Sm(tppo)]$ als molekulare, stabile Verbindung erhalten werden. Die Darstellung erfolgte entweder ausgehend von $[Cp^*_2SmSiH_3(O=PPh_3)]$ bei erhöhten Temperaturen, oder durch Wasserstoffeliminierung aus $[Cp^*_2Sm(\mu-H)]_2$ und zwei Äquivalenten

Triphenylphosphinoxid. Eine Charakterisierung erfolgte ausschließlich NMR-spektroskopisch.²⁰

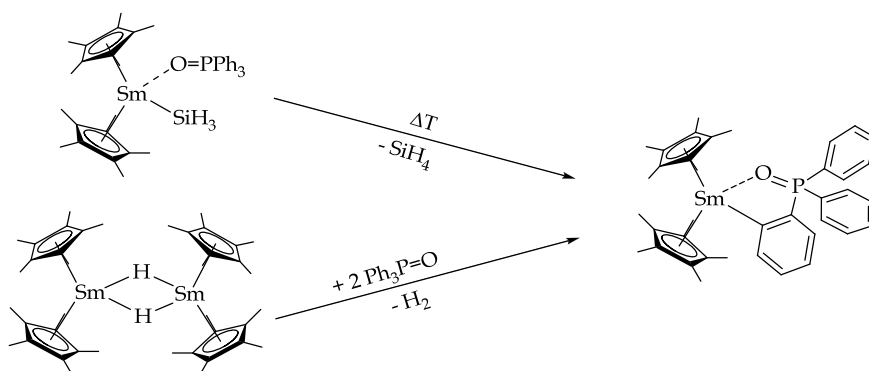


Abbildung 6: Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{tppo})]$ über zwei Routen nach TILLEY *et al.*²⁰

Ortho-metallierte Triphenyliminophosphorane in der Chemie der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle

Im Gegensatz zu dem cyclometallierten Triphenylphosphinoxid sind eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, die *ortho*-metallierte Triphenyliminophosphoran-Liganden enthalten. Erste Arbeiten hierzu wurden von SCHMIDTBAUR *et al.* am Beispiel zweier Hauptgruppenelemente beschrieben. Die Thermolyse eines Adduktes von Triphenylaluminium und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ lieferte unter Eliminierung von Benzol die entsprechende cyclometallierte Verbindung.²¹ Die analoge Galliumverbindung wurde auf gleichem Wege synthetisiert.

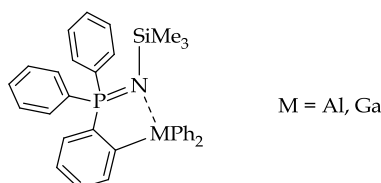


Abbildung 7: Erste beschriebene Verbindung eines cyclometallierten Triphenyliminophosphorans nach SCHMIDTBAUR *et al.*²¹

Weitere Verbindungen der Hauptgruppenmetalle Zinn und Blei mit dem Triphenyl-*N*-trimethylsilyliminophosphoran wurden 2000 von STALKE *et al.* beschrieben.²² Die homoleptische Verbindung $[\text{In}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3)_3]$ sowie $[\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3)]$ folgten 2001.²³ Mit der Verbindung $(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3)\text{BCl}_2$ wurde von STEPHAN *et al.* eine weitere Verbindung eines Elementes der dritten Hauptgruppe publiziert.²⁴

Die Synthesen erfolgten *via* Salzeliminierung ausgehend von den *ortho*-lithiierten Spezies. Erste Untersuchungen zur Darstellung dieser lithiierten Vorläufer wurden ebenfalls von STALKE *et al.* am Beispiel des $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ beschrieben.²⁵ Die Verbindung $[\text{Li}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ konnte als erstes Beispiel für ein *ortho*-metalliertes Triphenyliminophosphoran kristallographisch untersucht werden. Weitere Lithiumsalze des Typs $[\text{Li}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}-\text{R})]$ sind mit Phenyl-,²⁴ (*S*)-(+)-3-methyl-2-butyl-,²⁶ 3-Methylphenyl-,²⁷ 2,6-Dimethylphenyl-, 3,5-

Dimethylphenyl- und 2,6-Diisopropylphenyl-Resten bekannt.²⁸ Die beschriebenen *ortho*-lithiierten Triphenyliminophosphorane wurden in der Regel für Transmetallierungsreaktionen auf späte Übergangsmetalle verwendet. Hier wurde eine Reihe verschiedener Verbindungen des Palladiums,^{24,29,30} Nickels,²⁴ Eisens,²³ Kupfers,³¹ Zinks,³¹ Platins,²⁹ Golds,³² Rutheniums,³³ Quecksilbers,³³ Rhodiums und Iridiums synthetisiert.²⁸

Reaktion von P(V)-Verbindungen mit Nukleophilen

Die Deprotonierung der *ortho*-Position des Triphenylphosphinoxids erfordert starke Basen wie zum Beispiel Lithiumorganyle, die – sofern dies nicht durch sterische Restriktion kinetisch gehemmt wird – stets auch nicht zu unterschätzende nukleophile Eigenschaften besitzen. In diesem Kontext ist zu beachten dass die nukleophile Substitution an tetrakoordinierten Phosphor(V)-Substraten unter Aufweitung der Koordinationssphäre über pentakoordinierte Spezies verläuft, welche mitunter Schlüsselrollen in vielen organischen und biologischen Vorgängen spielen.³⁴ Dennoch ist noch nicht völlig verstanden unter welchen Bedingungen sie als isolierbare Zwischenstufe auftreten und wann sie nur einen nicht zu erfassenden Übergangszustand darstellen.³⁵ Diese Fragestellung wurde schon vielfach durch Analyse literaturbeschriebener Reaktionen aber auch theoretisch behandelt.³⁶⁻³⁸ Die klassische Synthese pentakoordinierter Phosphorane läuft über den Angriff eines nukleophilen Carbanions, wie sie durch Lithium- oder Magnesiumorganyle bereitgestellt werden, an tetrakoordinierte Phosphor(V)-Vorläufer wie Phosphorane oder Phosphonium-Salze.^{36,39-41} WITTIG nutzte diese Erkenntnis schon früh zur Darstellung von Tetraphenylphosphonium-Halogeniden aus Triphenyl-phosphinoxid (vgl. Abbildung 8) oder auch dem Pentaphenylphosphoran.⁴⁰

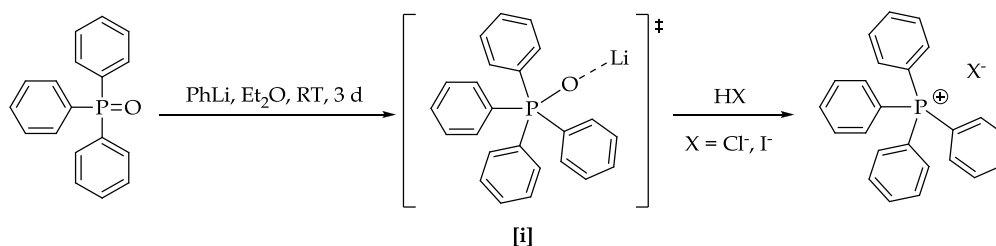


Abbildung 8: Synthese von Tetraphenylphosphonium-Halogeniden nach WITTIG.⁴⁰

Die nukleophile Substitution kann allgemein zur gezielten Derivatisierung von Phosphor(V)-Verbindungen und Synthese von P-C-Bindungen dienen, besonders wenn gute Abgangsgruppen wie Halogeno-, Amino- oder Alkoxy-Substituenten enthalten sind.^{36,41} Nukleophile Angriffe auf P(V)-Zentren stellen bei der Darstellung in der Peripherie metallierter Phosphorane allerdings eine unerwünschte Nebenreaktion dar. Dies wurde insbesondere am Beispiel von Triphenylphosphoranen ausgiebig untersucht.^{14,42-44} Die häufig für Derivatisierungsreaktionen angestrebte Metallierung der *ortho*-Position von Substraten mit dirigierenden Gruppen findet in der Regel nur in Konkurrenz mit

dem nukleophilen Angriff auf das Phosphoratom statt. Dass auch an Triarylphosphoranen derartige Reaktionen konkurrieren, zeigt zum Beispiel die Notwendigkeit, maßgeschneiderte Basen für an den Aromaten substituierte Verbindungen einzusetzen. Im Falle der Metallierung des Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphinoxides wurde zum Beispiel anstelle von Phenyllithium das 3,5-Dimethyl-phenyllithium eingesetzt, um gemischt-substituierten Produkten, beziehungsweise einem Aryl-Austausch vorzubeugen.⁴⁵

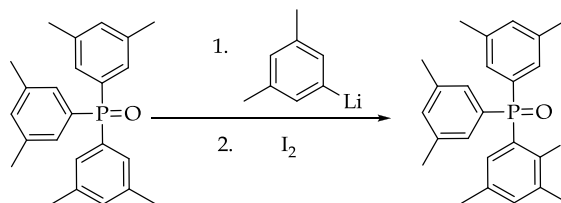


Abbildung 9: Deprotonierung eines TPPO-Derivates mittels maßgeschneiderter Lithiumbase.⁴⁵

Besonders kritisch sind die Umsetzungen solcher Substrate mit ausgesprochen reaktiven Lithiumalkylen, da diese in der Regel ausschließlich das Substitutionsprodukt unter Freisetzung des weniger reaktiven Phenylanions liefern. Besitzt das Reaktionsprodukt zudem CH-azide α -Protonen so folgt umgehend eine Deprotonierung dieser Position durch *in situ* gebildetes Phenyllithium (vgl. Abbildung 10).⁴²

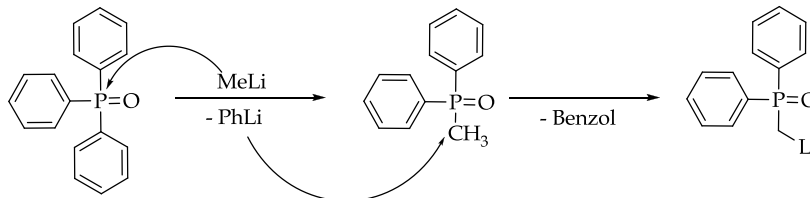


Abbildung 10: Reaktionssequenz von Triphenylphosphinoxid mit Methyllithium.⁴²

Nukleophile Substitutionsreaktionen von Lithiumalkylen oder GRIGNARD-Reagenzien an P(V)-Verbindungen, speziell an Triphenylphosphinoxid und -sulfid wurden bereits 1963 von SEYFERT *et al.* beobachtet und eingehend untersucht.^{42,44} Die dem nukleophilen Angriff nachfolgende Deprotonierung erfolgt stets an der α -Position des Alkylsubstituenten. Diese Beobachtung deckt sich mit Berichten von HORNER *et al.*, welcher besonders Phosphinoxiden und Phosphonsäureestern eine deutliche Aktivierung benachbarter Methylengruppen zuspricht.⁴⁶ Eine erschöpfende systematische Beziehung der Reaktionsweise zwischen verschiedenen Substraten und Reagenzien ist noch nicht bekannt.³⁷ Als wichtige Faktoren wurden bisher die sterische und elektronische Beschaffenheit der phosphorgebundenen Substituenten, der dadurch bestimmten Elektrophilie des Phosphors, aber auch die Gegenionen des Nukleophils (Li, Mg) sowie das Lösungsmittel erwähnt.³⁶

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Lithiierung des Triphenylphosphinoxids (tppo)

Im eigenen Arbeitskreis wurden bereits mit großem Erfolg chelatstabilisierte Seltenerd-Arylkomplexe auf Basis substituierter Benzylamine über Salzeliminierungsreaktionen hergestellt.⁴⁷⁻⁴⁹ Hierbei wurden als Ausgangsverbindungen stets *ortho*-lithiierte Arylliganden verwendet, die über die dirigierte Deprotonierung mit Lithiumorganylen hergestellt wurden. Aufgrund dieser Erfolge erschien die Synthese *ortho*-metallierter Phosphorankomplexe der Seltenen Erden über eine analoge Reaktionsführung zunächst vielversprechend. Als Präkursor für diese Reaktionen sollte das *ortho*-lithiierte Triphenylphosphinoxid dienen.

Die Synthese des *ortho*-lithiierten Triphenylphosphinoxids wurde 1984 erstmalig von SCHLOSSER *et al.* publiziert.¹⁴ Das Produkt wurde jedoch nicht isoliert, sondern durch Derivatisierungsreaktionen mit I₂, MeI oder CO₂ nachgewiesen.^{14,50} In der beschriebenen Synthese wurde Triphenylphosphinoxid in THF bei Raumtemperatur mit Phenyllithium zur Reaktion gebracht. Das gewünschte Produkt konnte allerdings auf diesem Wege in eigenen Versuchen nicht isoliert werden. Die tiefrote Reaktionslösung enthielt in der Regel große Anteile von reprotoniertem Triphenylphosphinoxid (δ_P (THF) = 25.5 ppm) welches aus einer Reaktion der lithiierten Spezies mit dem Lösungsmittel zu resultieren schien. Erfolgreich wurde die Synthese durch den Wechsel des Lösungsmittels auf Diethylether und Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 0 °C. Im Vergleich zu der Synthese von SCHLOSSER *et al.* handelt es sich in diesem Fall um eine heterogene Reaktion, da sich weder Edukt noch Produkt in Diethylether lösen. Die beigefarbene bis dunkelbraune Substanz konnte auf diesem Wege in Ausbeuten von bis zu 76% isoliert werden. Die Färbung des isolierten Feststoffes wird allerdings stark von der Ansatzgröße beeinflusst. Das *o*-Lithiumtriphenylphosphinoxid (**6**) ist in aliphatischen Solventien gänzlich unlöslich. Die Löslichkeit steigt in einem geringen Maße, sobald auf aromatische Lösungsmittel gewechselt wird. Mit Toluol wird jedoch aufgrund der aziden benzylichen Protonen eine Protonierung des Lithiumsalzes beobachtet. Es konnte von NMR-Proben in C₆D₆ lediglich ein ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum erhalten werden. Die Konzentration erwies sich jedoch als zu gering für ¹³C-NMR-Messungen. Die Zugabe von wenig THF-*d*₈ zu einer NMR-Probe in C₆D₆ konnte die Löslichkeit drastisch verbessern, allerdings wurde hier eine ähnliche Rotfärbung wie bei ersten Syntheseversuchen nach der Methode von SCHLOSSER *et al.* beobachtet, welche mit einer schnellen Zersetzung der Verbindung **6** einherging. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren konnte verbessert werden, die Lebensdauer der Probe reichte allerdings nicht für ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen. Das Protonenspektrum zeigt neben breiten Multipletts im aromatischen Verschiebungsbereich ein für *ortho*-metallierte Arylverbindungen typisches Dublett bei δ_H = 8.50 ppm.⁴⁹ Das ³¹P-NMR-Spektrum

zeigt ein breites Singulett bei $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 33.4 \text{ ppm}$.

Es ist allgemein bekannt, dass die Reaktivität von Lithiumorganylen durch koordinierende Solventien wie zum Beispiel THF oder TMEDA drastisch gesteigert wird. Als Folge davon können allerdings Nebenreaktionen mit dem aktivierenden Lösungsmittel selbst, oder wie im Falle des *o*-Lithiumtriphenylphosphinoxids eine Zersetzung durch intramolekulare Reaktionen stattfinden.

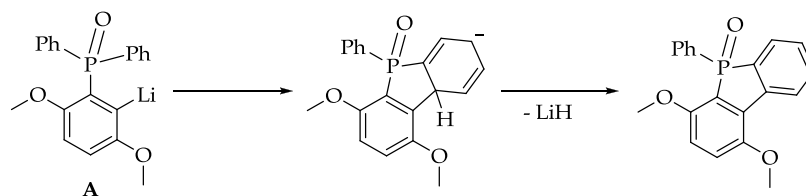


Abbildung 11: Intramolekularer Angriff auf einen benachbarten Phenylring eines TPPO-Derivats.⁵¹

ALCOCK *et al.* berichteten über die geringe Stabilität der Lithiumverbindung **A** bei Raumtemperatur und postulierten die in Abbildung 11 gezeigte Reaktionsfolge für die Zersetzung eines lithiierten TPPO-Derivates.⁵¹ Das gebildete Phosphafluoren konnte massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden. Durch Transmetallierung der *in situ* generierten Lithiumverbindung **A** auf Kupfer(I) konnte in diesem Falle eine für die Folgechemie geeignete Ausgangsverbindung geschaffen werden.

Eine Deprotonierung des Triphenylphosphinoxids durch andere Lithiumbasen als Phenyllithium, auch bei Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, verlief stets unselektiv. Neben der Zielverbindung führten Umsetzungen mit Methyl-, oder Butyllithium mitunter zu Substitutionsprodukten (vgl. Abbildung 10). Auch die Reaktion von Phenyllithium mit Triphenylphosphinoxid verläuft unter anderem über einen nukleophilen Angriff am Phosphor(V)-Atom. Dies konnte bereits 1949 von WITTIG *et al.* durch Reaktion von Phenyllithium mit Triphenylphosphinoxid und anschließendem Abfangen des Intermediates [i] (vgl. Abbildung 8) mit Halogenwasserstoffsäuren gezeigt werden – hier wurde das Tetraphenylphosphonium-Halogenid erzeugt.⁴⁰

In eigenen Versuchen konnte der nukleophile Angriff auf den Phosphor durch Deuterierungsversuche mit $\text{PhLi-}d_5$ ebenfalls nachgewiesen werden. Die Umsetzung des Triphenylphosphinoxid mit d_5 -Phenyllithium erfolgte in Diethylether bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ über zwei Stunden. Durch Hydrolyse des erhaltenen *o*-Lithiumtriphenylphosphinoxids mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wurde neben der Ausgangsverbindung TPPO in geringen Mengen partiell deuteriertes Triphenylphosphinoxid erhalten, welches massenspektrometrisch ($m/z = 283.12$) nachgewiesen wurde.

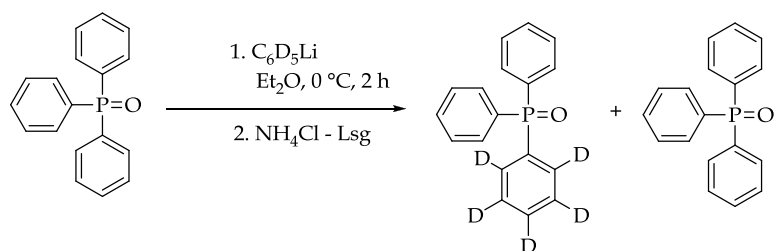


Abbildung 12: Synthese des partiell deuterierten TPPOs.

Für Deuterium-substituierte Kohlenstoffatome ist im ^{13}C -NMR-Spektrum eine $^1\text{J}_{\text{CD}}$ -Kopplung in Form eines Triplets zu erwarten.⁵² Im Falle des deuterierten Triphenylphosphinoxids kommt theoretisch eine Phosphorkopplung der Kohlenstoffe über zwei bis vier Bindungen hinzu. Durch die mit den Kopplungen einhergehende Abschwächung der Resonanz und das Ausbleiben des resonanzverstärkenden KERN-OVERHAUSER-Effektes⁵² konnten die Signale des deuterierten Aromaten im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Auch die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten keine neuen Signale für die partiell deuterierte Spezies.

Aufgrund der eigenen Ergebnisse und literaturbekannter Probleme hinsichtlich der Reaktion des Triphenylphosphinoxids mit Phenyllithium müssen zwei konkurrierende Reaktionen betrachtet werden (vgl. Abbildung 13). Dem nukleophilen Angriff am Phosphor(V)-Atom (a), welcher in diesem Fall vergleichsweise langsam abzulaufen scheint, steht die *ortho*-dirigierte Lithiierung eines Aromaten gegenüber (b). Der Zerfall der Zwischenstufe [i] kann entweder durch Eliminierung von Benzol und Umlagerung des Lithiumatoms in die deprotonierte *ortho*-Position erfolgen (c), oder aber durch Abspaltung von Phenyllithium (d).

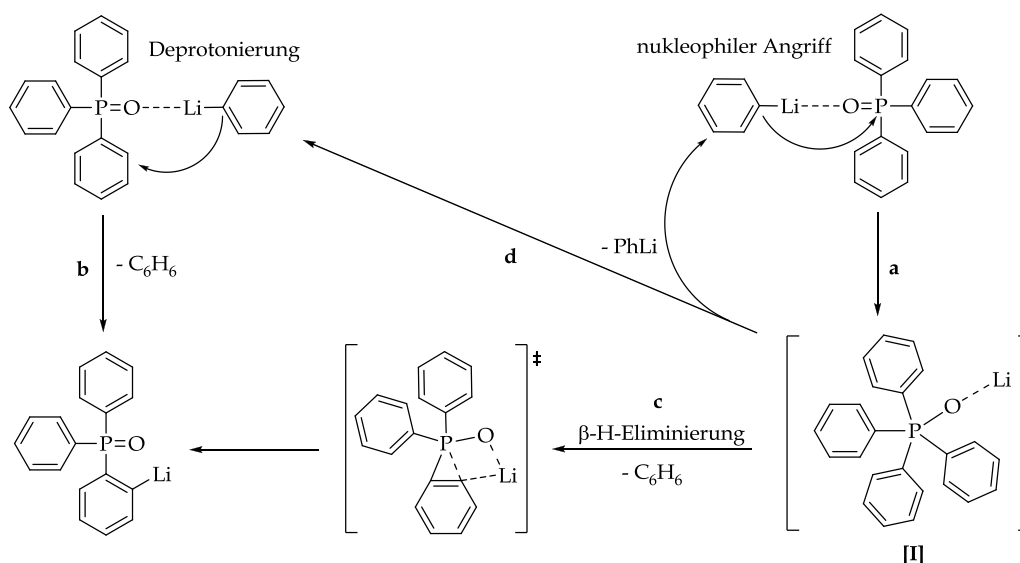


Abbildung 13: Konkurrierende Reaktionspfade zwischen PhLi und TPPO.

Transmetallierung auf Zink und Zinn(II)

Da die im letzten Abschnitt beschriebenen Eigenschaften des *o*-Lithiumtriphenylphosphinoxids nur eine unvollständige Charakterisierung zuließen wurde zur genaueren Untersuchung der Substanz eine Transmetallierung auf Zink und Zinn(II) in Betracht gezogen. Der Vergleich der Elektronegativitätswerte (nach ALLRED & ROCHOW)⁵³ von Lithium ($EN = 0.97$), Zinn ($EN = 1.72$), Zink ($EN = 1.66$) mit Kohlenstoff ($EN = 2.50$) liefert deutlich geringere ΔEN für Zn-C- ($\Delta EN = 0.84$) bzw. Sn-C-Verbindungen ($\Delta EN = 0.78$) als für Li-C-Derivate ($\Delta EN = 1.53$). Damit sollten Zinn- oder Zink-Metall-Kohlenstoff-Bindungen einen wesentlich geringeren ionischen Bindungsanteil von nur ~12% im Vergleich zu der lithiierten Verbindung mit ~40% aufweisen.⁵⁴ Die damit einhergehende geringere Basizität und Nukleophilie sollte Zersetzungsreaktionen wie sie in *Abschnitt 1* beschrieben wurden unterbinden.

Bereits in den Arbeiten von ALCOCK *et al.* konnte durch die Transmetallierungsreaktion der Lithiumverbindung **A** (vgl. Abbildung 11) mit $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ eine deutlich stabilere Verbindung erhalten werden.⁵¹

Die Salzeliminierungsreaktion von Lithiumtriphenylphosphinoxid mit Zinn(II)chlorid und Zinkchlorid wurde in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Rohprodukte wurden durch Extraktion mit Toluol von gebildetem Lithiumchlorid befreit und durch Kristallisation aus THF gereinigt.

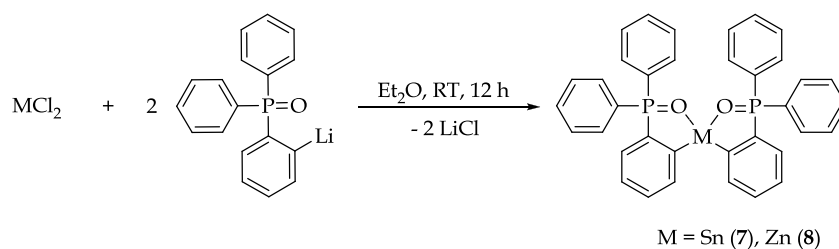


Abbildung 14: Synthese von $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (7) und $[\text{Zn}(\text{tppo})_2]$ (8).

Das in 51%iger Ausbeute isolierte $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (7) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 47.0$ ppm. Die ausgeprägten Satelliten mit $^3J_{\text{PSn}} = 77.5$ Hz stimmen in ausreichender Genauigkeit mit der im ^{119}Sn -NMR-Spektrum gefundenen $^3J_{\text{SnP}}$ -Kopplung von 79.2 Hz überein, sodass das im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtete Triplett bei $\delta_{\text{Sn}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 42.0$ ppm dem $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ zugeordnet werden kann. In *ortho*-metallierten Arylverbindungen wird für das der Metall-Kohlenstoff-Bindung benachbarte Proton ein tieffeldverschobenes Dublett in einem Verschiebungsbereich zwischen 8 und 9 ppm. Das Protonenspektrum der Verbindung **7** zeigt dieses charakteristische Signal bei $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 8.71$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), welches durch eine $^3J_{\text{SnH}}$ -Kopplung mit 0.7 Hz ein weiteres Mal aufspaltet und somit ein Dublett vom Dublett resultiert. Literaturbekannte $^1J_{\text{CSn}}$ -Kopplungskonstanten decken einen großen Bereich von 200 bis 900 Hz ab und können aufgrund der relativ geringen Häufigkeit des ^{119}Sn von 8.59% nur selten beobachtet werden.⁵⁵ Auch in dem ^{13}C -NMR-Spektrum des $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (7) konnte

keine $^1J_{\text{CSn}}$ -Kopplung des zinngebundenen Kohlenstoffatoms gefunden werden. Die Resonanz bei $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 184.6$ ppm weist ausschließlich eine $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 26.0 Hz auf.

Das analoge $[\text{Zn}(\text{tpo})_2]$ (**8**) konnte in 43%iger Ausbeute als farbloser, feinkristalliner Feststoff isoliert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des $[\text{Zn}(\text{tpo})_2]$ zeigt ein Singulett bei $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 30.5$ ppm womit sich die Resonanz im Vergleich zu $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) stark hochfeldverschoben wiederfindet und eine ähnliche Verschiebung aufweist wie $\text{Li}(\text{tpo})$ (**6**) ($\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 33.4$ ppm). Das Protonenspektrum weist erwartungsgemäß ein tieffeldverschobenes Dublett bei 7.99 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.6 Hz auf. Die Resonanzen der übrigen aromatischen Protonen überlagern sich und lassen sich demzufolge nur als Multipletts auswerten.

Diskussion der Molekülstrukturen von Verbindung 7 & 8

Durch Kristallisation aus THF wurden Einkristalle der Verbindung **7** und **8** erhalten. $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$. Die asymmetrische Einheit weist ein unabhängiges Molekül auf (Abbildung 15). $[\text{Zn}(\text{tpo})_2]$ (**8**) kristallisiert analog zu Verbindung **7** in der Raumgruppe $P 2_1/n$ und weist ebenfalls ein Molekül in der asymmetrischen Einheit auf (Abbildung 17). Relevante Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Relevante Bindungslängen in Å und -winkel in ° von $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) und $[\text{Zn}(\text{tpo})_2]$ (**8**).

$[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (7)		$[\text{Zn}(\text{tpo})_2]$ (8)	
C1-Sn	2.237(3)	C1-Zn	2.003(3)
C19-Sn	2.235(3)	C19-Zn	1.983(4)
O1-Sn	2.393(2)	O1-Zn	2.152(2)
O2-Sn	2.367(2)	O2-Zn	2.165(2)
O1-P1	1.506(2)	O1-P1	1.503(2)
O2-P2	1.507(2)	O2-P2	1.497(2)
C1-C2	1.390(5)	C1-C2	1.380(4)
C19-C20	1.405(5)	C19-C20	1.404(5)
C2-P1	1.795(3)	C2-P1	1.796(3)
C20-P2	1.798(3)	C20-P2	1.797(3)
O2-Sn-O1	158.6(8)	O1-Zn1-O2	90.8(7)
C19-Sn-C1	92.8(11)	C19-Zn1-C1	159.8(11)
C1-Sn-O1	77.7(10)	C1-Zn1-O1	87.2(11)
C19-Sn-O2	78.2(10)	C19-Zn1-O2	87.2(12)

Das Koordinationspolyeder um das Zinnatom lässt sich als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, wobei zwei Kohlenstoffatome und das erwartete stereochemisch aktive Elektronenpaar die Äquatorialebene ausbilden. Die

anionischen Kohlenstoffatome C1 und C19 weisen einen Abstand von 2.237(3) Å und 2.235(3) Å zum Zinnatom auf. Ähnliche Abstände fanden STALKE *et al.* in dem *ortho*-stannylierten Bisiminophosphorankomplex **C** (Abbildung 16) mit C-Sn-Bindungslängen von 2.243(3) Å, beziehungsweise 2.232(3) Å.⁵⁶ Auch VAN KOTEN *et al.* beobachteten Bindungslängen mit nur geringer Abweichung (C-Sn = 2.229(9) Å, bzw. 2.233(10) Å),⁵⁷ womit sich die C-Sn-Abstände in einem zu erwartenden Bereich wiederfinden.⁵⁶⁻⁵⁹ Die Sn-O1 und Sn-O2 Bindungslängen betragen 2.393(2) Å und 2.367(2) Å. Der Bisswinkel der tppo-Liganden beläuft sich auf 77.7(10)° (O1-Sn-C1) und 78.2(10)° (O2-Sn-C19) womit sich eine gute Übereinstimmung mit der Zinn(IV)-Verbindung **E** (O-Sn-C: 78.2(2)°) feststellen lässt. Auch die Bindungslänge des koordinierenden Sauerstoffatoms (O-Sn = 2.357(9) Å) weist eine gute Übereinstimmung auf. Lediglich der Abstand der C-Sn-Bindung in der Vergleichsverbindung **E** ist um 0.078 Å gegenüber den analogen C1-Sn-, bzw. C19-Sn-Bindungslängen verkürzt, was auf den geringeren Kovalenzradius des Zinn(IV)atoms gegenüber dem des Zinn(II)atoms zurückzuführen ist.

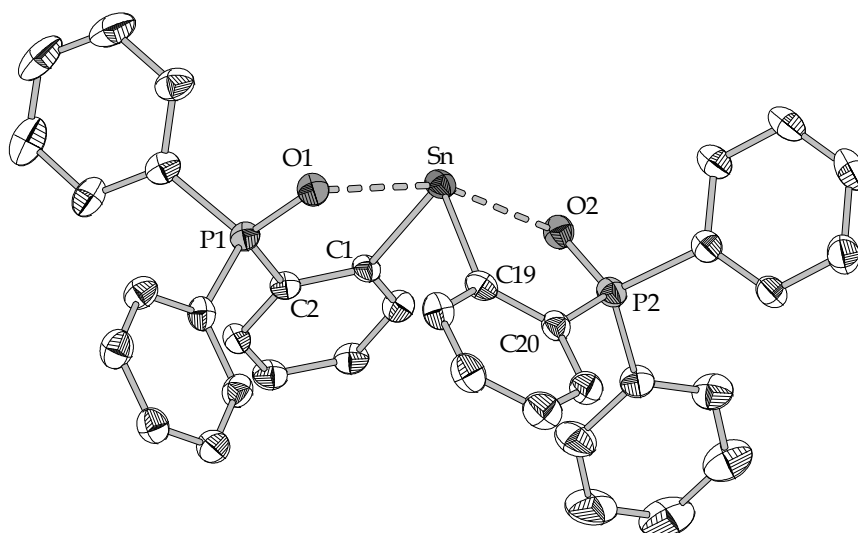


Abbildung 15: Molekülstruktur des [Sn(tppo)₂] (**7**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

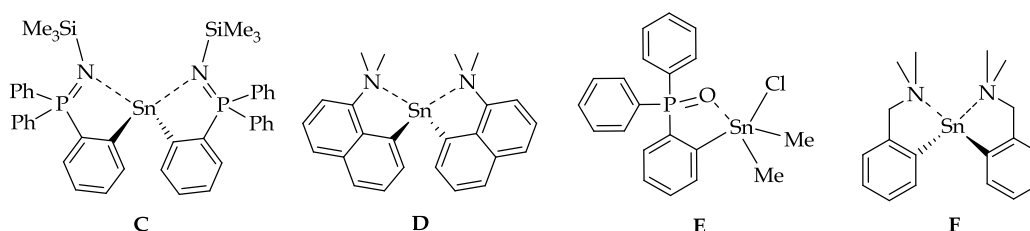


Abbildung 16: [*o*-Sn((C₆H₄)Ph₂P=NSiMe₃)₂] (**C**),⁵⁶ [Bis(8-dimethylamino-1-naphthyl)zinn] (**D**),⁵⁷ [Sn(tppo)Me₂Cl] (**E**)¹⁶ und [*o*-Sn(C₆H₄CH₂NMe₂)₂] (**F**)⁵⁸ (Ausgewählte Bindungslängen & -winkel: **C**: C-Sn: 2.243(3) Å; C'-Sn: 2.232(3) Å; N-Sn: 2.575(2) Å; N'-Sn: 2.495(2) Å; C-Sn-C': 86.9(9)°; N-Sn-N': 164.1(7)°; **D**: C-Sn: 2.229(9) Å; C'-Sn: 2.233(10) Å; N-Sn: 2.555(8) Å; N'-Sn: 2.578(8) Å; C-Sn-C': 93.8(5)°; N-Sn-N': 165.2(3)°; **E**: Sn-C: 2.158(5) Å; Sn-O: 2.357(9) Å; O-Sn-C: 78.2(2)°; **F**: C-Sn-C': 100.5(1)°).

Der Bindungswinkel C1-Sn-C19 beträgt $92.8(11)^\circ$ und weicht stark von dem für eine trigonal planare Koordination typischen Winkel von 120° ab, der für ein sp^2 -hybridisiertes Zinnatom zu erwarten wäre. Ähnliche Befunde liefern die Analysen der Molekülstrukturen der Verbindungen **C**, **D** sowie $[o\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ (**F**) ($\text{C-Sn-C}' = 100.5(1)^\circ$).⁵⁸ Während das Koordinationspolyeder für die Verbindungen **D** & **F** von den Autoren durch eine verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben wird, begründen STALKE *et al.* den zunächst ungewöhnlich kleinen C-Sn-C'-Winkel durch die Bindung der Phenylanionen zu reinen 5p-Orbitalen des Zinn(II).⁵⁶ Dieser Umstand steht auch im Einklang mit der allgemeinen Tendenz zu geringerer Hybridisierungsbereitschaft der Elemente höherer Reihen. Die Bindungswinkel nahe der 90° sprechen demzufolge für eine reine Beteiligung der 5p-Orbitale an der Zinn-Phenyl-Bindung. Von dieser Annahme ausgehend ist das Zentralatom in diesem Fall als nicht hybridisiert zu betrachten und infolgedessen das *lone pair* in dem metallzentrierten 5s-Orbital lokalisiert. Sterisch induzierte Rehybridisierungsphänomene wurden bereits im Decaphenylstannocen beobachtet, in welchem die beiden Pentaphenylcyclopentadienyl-Liganden eine parallele Anordnung aufweisen und somit kein stereochemisch aktives *lone pair* am Sn(II)-Atom existiert. Das freie Elektronenpaar besitzt hier reinen 5s-Charakter.⁶⁰ Im Gegensatz zu der gefundenen Geometrie in Verbindung **2** stehen jüngere DFT-Studien der Sn(II)-Chalkogenide und deren Struktur im Festkörper. WATSON *et al.* fanden, dass erst mit den geringer elektronegativen Vertretern der Chalkogene (Se, Te) das *lone pair* zunehmend 5s-Charakter annimmt, während sich mit den härteren Homologen (O, S) durch Hybridisierung ein stereochemisch aktives, freies Elektronenpaar ausbildet.⁶¹ Demnach übt vermutlich der anionische Phenylligand hier einen stärkeren Einfluss auf die Hybridisierung des Zinns aus.

Die den Phenylanionen gegenüberliegenden Koordinationsstellen sind in $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ unbesetzt. Dies steht im Einklang mit dem VSEPR-Modell. Die chelatisierenden Sauerstoffatome nehmen eine axiale Koordination mit einem O1-Sn-O2 Winkel von $158.57(8)^\circ$ ein.

Für Zink(II) mit einer d^{10} -Elektronenkonfiguration wird kein Einfluss auf die Konfiguration durch Ligandenfeldeffekte erwartet. Im Falle der in Verbindung **8** vorgefundenen, vierfachen Koordination wäre demnach eine tetraedrische Koordination zu erwarten. Für donorligandfreie Zinkdiorganyle würde hingegen ein linearer Koordinationsmodus erwartet werden.^{62,63} In der Regel werden allerdings Solvate mit Donorliganden wie zum Beispiel THF oder DME gebildet, wodurch sich entweder eine trigonal planare (R_2ZnL), oder eine tendenziell tetraedrische Umgebung des Zinkatoms ergibt (R_2ZnL_2).⁶³

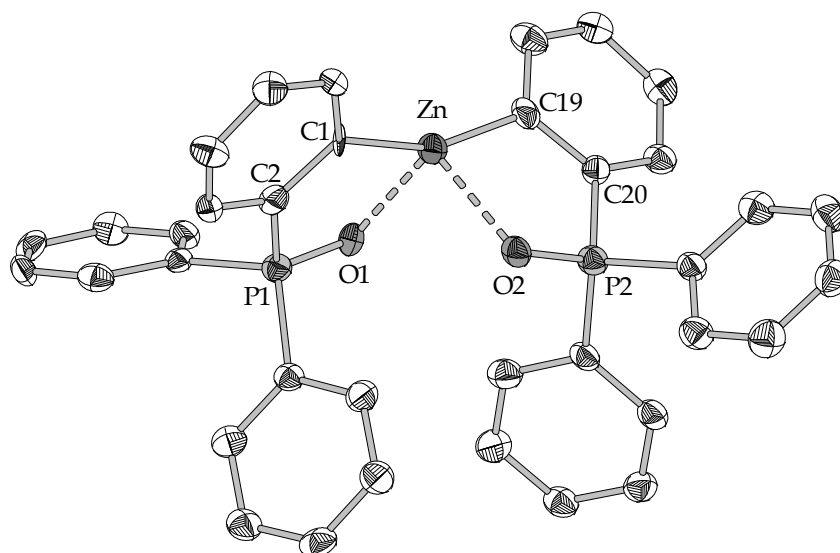


Abbildung 17: Molekülstruktur des $[\text{Zn}(\text{tppo})_2]$ (**8**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Koordination des Zinkatoms in Verbindung **8** durch die Phenylringe der tppo-Liganden weicht leicht von der für solvatreie Zinkdiorganyle typischen linearen Konfiguration ab und weist einen Bindungswinkel von $\text{C1-Zn-C19} = 159.8(11)^\circ$ auf. In der analogen Verbindung **G** (Abbildung 19) des höheren Homologen Quecksilber beläuft sich der C-Hg-C' -Winkel hingegen auf genau 180° , die tppo-Liganden sind in diesem Fall symmetrieäquivalent. Die beobachtete Abweichung von der erwarteten linearen Koordination resultiert folglich nicht aus dem chelatisierenden Charakter des tppo-Liganden, wonach auch ein näherungsweise tetraedrischer Aufbau denkbar wäre. Die chelatisierenden Sauerstoffatome richten sich zudem in einem ungewöhnlich kleinen O1-Zn-O2 -Winkel von $90.8(7)^\circ$ zueinander aus, wodurch eine sterische Repulsion der zwei Phosphinoylidliganden entsteht. Mit Analyse der Kristallpackung konnten *edge to face* Kontakte ($< 5.1 \text{ \AA}$)⁶⁴ der Phenylringe beobachtet werden, welche den engen O1-Zn-O2 -Winkel, und die daraus resultierenden sterischen Restriktionen erklären können (vgl. Abbildung 18). In dem Molekül **G** hingegen stehen sich die Sauerstoffatome mit einem Winkel von genau 180° *trans*-konfiguriert gegenüber.

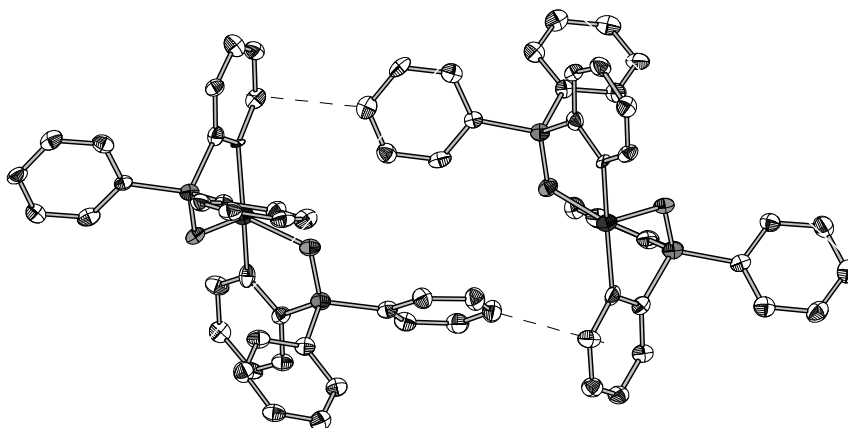


Abbildung 18: Darstellung eines Ausschnitts der Packung von **8**.

Die Zink-Kohlenstoffbindungsängen betragen 2.003(3) Å (C1-Zn), beziehungsweise 1.983(4) Å (C19-Zn) und befinden sich damit in einem typischen Bereich für Zink-Phenyl-Bindungsängen (1.949-2.012 Å).^{31,62,65} Gegenüber der C-Hg-Bindung (2.091(8) Å) des [Hg(tppo)₂] (**G**) sind diese lediglich um die Differenz der Kovalenzradien von Zink und Quecksilber ($\Delta \sim 0.1$ Å) verkürzt.⁶⁶

Die Bisswinkel der tppo-Liganden betragen 87.2(11)° (C1-Zn-O1) beziehungsweise 87.2(12)° (C19-Zn-O2) und sind im Vergleich mit den analogen Winkeln in Verbindung **7** um ca. 9° aufgeweitet. Dies resultiert aus den kürzeren Zn-C-Bindungen ($\Delta_{2,3}$: 0.24(3) Å) und den ebenfalls verkürzten Zn-O-Abständen ($\Delta_{2,3}$: 0.22(2) Å).

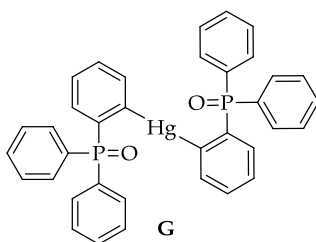


Abbildung 19: [Hg(tppo)₂] (**G**) (Ausgewählte Bindungsängen und -winkel: C-Hg: 2.091(8) Å; O-Hg: 2.874(5) Å; C-Hg-C': 180°; O-Hg-O': 180°).¹⁹

Syntheseversuche homoleptischer Seltenerdmetall-tppo-Komplexe über Salz- & Alkaneliminierung

Nach ersten erfolgreichen Salzeliminierungsreaktionen mit Li(tppo) (**6**) und der kristallographischen Charakterisierung von [Sn(tppo)₂] (**7**) und [Zn(tppo)₂] (**8**) wurde versucht, analoge Eliminierungsreaktionen auf die Chloride der Seltenen Erden zu übertragen. Hierzu wurde zunächst auf dem für *ortho*-metallierte Benzylamino-Komplexe dieser Elementgruppe sehr erfolgreichen Syntheseprotokoll aufgebaut.⁴⁹

Yttrium weist geeignete Eigenschaften für erste Untersuchungen auf. Das dreiwertige Kation besitzt einen moderaten Ionenradius von 90 pm (KZ 6) und ist zudem durch den Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ des ⁸⁹Y zu 100% NMR-aktiv – damit lässt es sich als NMR-spektroskopische Sonde nutzen. Erste Reaktionen von [YCl₃(thf)₃] mit drei Äquivalenten des Li(tppo) wurden in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt.

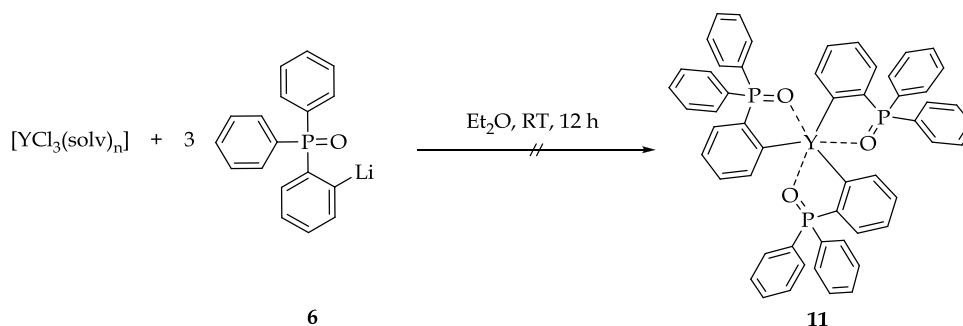


Abbildung 20: Syntheseversuch von [Y(tppo)₃] (**11**) via Salzeliminierung mit variierenden YCl₃-Solvaten (solv: thf, n = 3; dme, n = 2; thp, n = 2).

Aufgrund der unter diesen Bedingungen verschwindend geringen Löslichkeit des Lithiumsalzes wurden die Reaktionen mindestens über zwölf Stunden gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 (Abbildung 21) zeigte jedoch zwei Dubletts bei 43.0 ppm (58%, $J = 10.5 \text{ Hz}$) und 44.0 ppm (27%, $J = 11.2 \text{ Hz}$) die durch die Aufspaltung einer yttriumhaltigen Spezies zugeordnet werden können. Zusätzlich wurde ein breites Signal bei 34.0 ppm (12%) gefunden. Dieses könnte dem vierfach koordinierten $[\text{YCl}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$ zugesprochen werden,⁶⁷ Unsicherheiten bestehen allerdings aufgrund der vermutlich nicht aufgelösten Kopplung zu dem ^{89}Y -Kern. Ein weiteres Dublett findet sich bei einer chemischen Verschiebung von 33.7 ppm (3%, $J = 9.6 \text{ Hz}$), welches durch Literaturvergleich dem Addukt $[\text{YCl}_3(\text{O}=\text{PPh}_3)_3]$ zugeordnet werden kann.⁶⁷

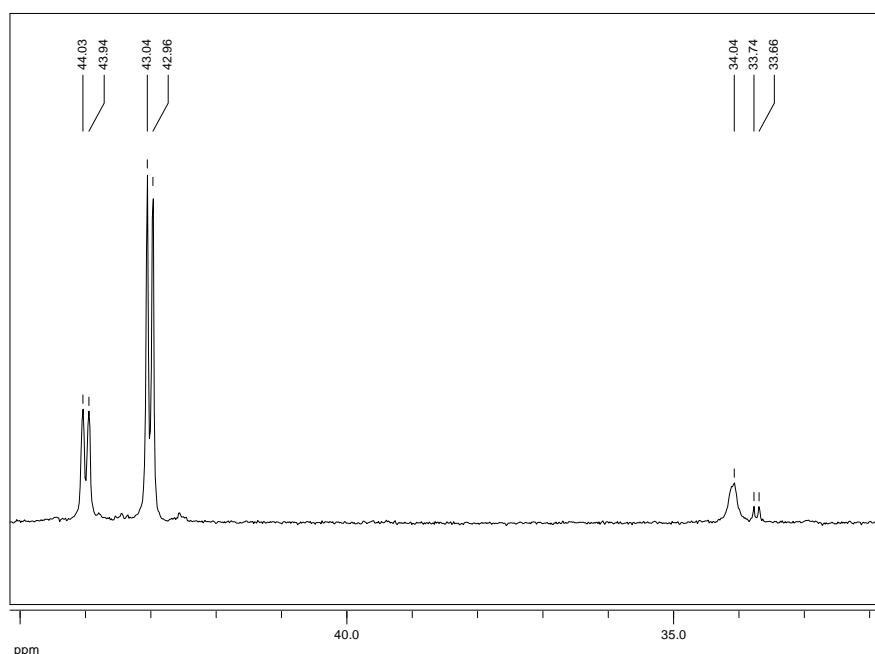


Abbildung 21: ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6 , RT) des Rohproduktes (vgl. Abbildung 20).

Das ^1H -NMR-Spektrum weist neben einem wenig aussagekräftigen aromatischen Bereich zwei tieffeldverschobene Dubletts im Verhältnis 2 : 1 (8.43 & 8.74 ppm) auf. Diese sind ein Indiz auf *ortho*-metallierte Aromaten und lassen sich durch Vergleich der Signalverhältnisse in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren den Hauptsignalen des Phosphorspektrums zuordnen. Demnach liegen in diesem Fall zwei unterschiedliche Yttriumkomplexe des tppo-Liganden vor. Versuche diese durch Waschvorgänge oder Umkristallisieren voneinander zu separieren scheiterten allerdings aufgrund der identischen Löslichkeiten in jedem Fall.

Da sich eine gezielte Aufreinigung nicht realisieren lies, musste versucht werden Bedingungen für eine selektive Reaktion zu schaffen. Schon bei der Untersuchung des $\text{Li}(\text{tppo})$ stellte sich heraus, dass in Gegenwart von THF eine schnelle Zersetzung dieses Lithiumorganyls eintritt, daher wurde zunächst der

Yttriumhalogenid-Präkursor ersetzt. Im eigenen Arbeitskreis wurden gute Erfahrungen mit DME-Addukten der Seltenerdmetallchloride gemacht, wenn das im Präkursor enthaltene THF zu Zersetzungsreaktionen während der Reaktion führte.^{48,49} Eine analoge Reaktionsführung mit $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (vgl. Abbildung 20) konnte aber kein besseres Ergebnis liefern. Ein weiterer Versuch wurde mit $[\text{YCl}_3(\text{thp})_2]$ durchgeführt da dieser zyklische Ether nur eine sehr geringe Bereitschaft zur Etherspaltung aufweist. In beiden Fällen konnte keine Selektivitätssteigerung festgestellt werden. Es wurden in den ^{31}P -NMR-Spektren die bekannten Signale in variierenden Verhältnissen wiedergefunden.

Nachdem durch Variation der Yttriumchlorid-Solvate keine Selektivitätssteigerung erreicht werden konnte, wurden die folgenden Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln und standardmäßig mit $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ durchgeführt. Zudem wurde bei Reaktionen in Lösungsmitteln, die bei Raumtemperatur erfahrungsgemäß zu Zersetzung des $\text{Li}(\text{tppo})$ führen (Toluol & THF) bei niedrigen Temperaturen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gearbeitet.

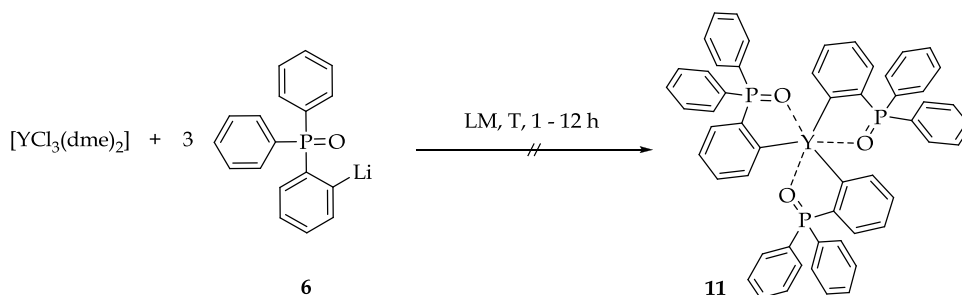


Abbildung 22: Syntheseversuch von $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) *via* Salzeliminierung unter Variation der Lösungsmittel und der Temperatur (LM, T: Toluol, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; Benzol, RT; THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; THP, RT, $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-30\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Syntheseversuche in aromatischen Lösungsmitteln zeigten in verschiedenen Ansätzen völlig unselektive Reaktionen, im Falle von Toluol stets von Protonierung des $\text{Li}(\text{tppo})$ begleitet. Durch Absenken der Reaktionstemperatur wurde zwar einerseits erreicht, dass diese Zersetzungsreaktion verlangsamt wurde, allerdings wurde auch die ohnehin mäßige Löslichkeit der Edukte weiter herabgesetzt. Dies hatte zur Folge dass kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr beobachtet werden konnte.

Der Einsatz des stark koordinierenden Lösungsmittels THF führte auch bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) und verkürzten Reaktionszeiten von einer Stunde zur Freisetzung des Triphenylphosphinoxids und partiell vermutlich zur Bildung der LEWIS-Säure-Base-Addukte $[\text{YCl}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$ und $[\text{YCl}_3(\text{O}=\text{PPh}_3)_3]$. THP als sehr spaltungsbeständiger Ether verursachte durch die aktivierende Wirkung auf $\text{Li}(\text{tppo})$ eine Vielzahl von Nebenreaktionen, wie die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigen konnte. Durch Absenken der Reaktionstemperatur konnten diese zwar verlangsamt, aber nicht unterbunden werden.

Um ausschließen zu können, dass die Größe des Yttriumkations sich nicht mit dem *ortho*-lithiierten Triphenylphosphinoxid vereinbaren lässt, wurden die Chloride der

Metalle Samarium und Lutetium in der gleichen Serie von Reaktionen (vgl. Abbildung 23) getestet. Auch hier wurden die DME-Addukte $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$ und $[\text{LuCl}_3(\text{dme})_2]$ verwendet, um durch THF verursachte Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. Im Falle von $[\text{LuCl}_3(\text{dme})_2]$ wurden allerdings vergleichbar unselektive Reaktionen beobachtet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Kationengröße im Bereich der späten Seltenerdmetalle nicht der limitierende Faktor für Umsetzungen dieser Art darstellt. Samarium als kleinster Vertreter der frühen Lanthanoide ging ebenfalls keine selektive Reaktion ein. Neben freigesetztem Triphenylphosphinoxid wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum fünf weitere Signale im Bereich von 47 bis 52 ppm beobachtet, die nicht zugeordnet werden konnten.

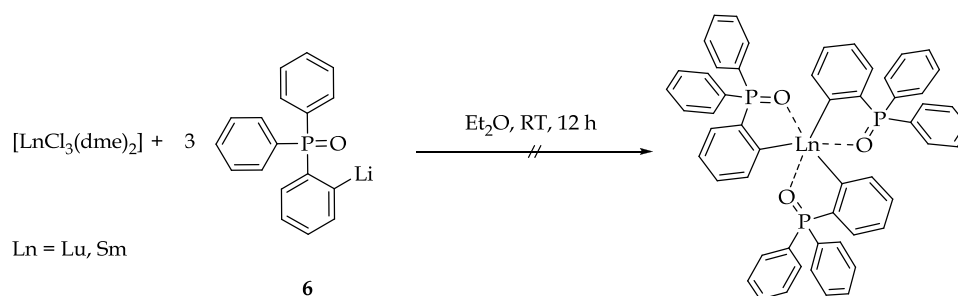


Abbildung 23: Getestete Salzeliminierungsreaktionen von $[\text{LuCl}_3(\text{dme})_2]$ & $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$ mit $\text{Li}(\text{tppo})$.

Da durch Salzeliminierungsreaktionen keine Erfolge erzielt werden konnten, musste auf alternative Synthesewege ausgewichen werden. Der Fokus wurde hier zunächst auf Alkaneliminierungsreaktionen gelegt. Diese wurden am Beispiel von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ getestet. Erste Versuche fanden im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur statt.

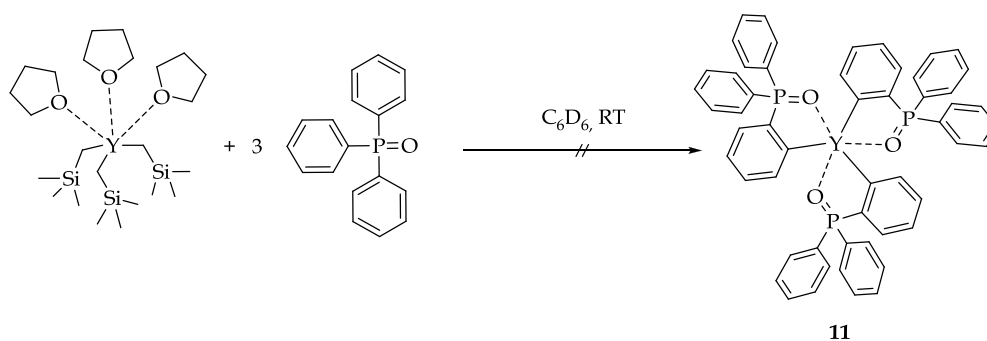


Abbildung 24: Syntheserversuch von $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) im NMR-Maßstab.

Der Reaktionsverlauf wurde ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach drei Stunden konnte kein Fortschritt mehr festgestellt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass der eingesetzte Yttriumtrialkyl-Präkursor nicht mehr vorlag, während das ^{31}P -NMR-Spektrum auf einen ähnlich unselektiven Reaktionsverlauf, wie er bereits bei den getesteten Salzeliminierungsreaktionen beobachtet wurde, hindeutete. Es wurden vier Resonanzen zwischen 35.1 und 42.6 ppm in Form von Dubletts gefunden, die Kopplungen zwischen 5.1 und 9.7 Hz aufwiesen. Diese Kopplungen deuten erneut auf yttriumhaltige Phosphoran-Verbindungen hin.

Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein schwaches Dublett bei einer Verschiebung von 8.88 ppm, welches auf *ortho*-metallierte Phenylringe hinweist. ^{13}C -NMR-Spektren dieses Substanzgemisches konnten allerdings keine weiteren Indizien liefern, die auf die Existenz der Zielverbindung **11** schließen lassen würden.

Weitere Synthesversuche wurden im Labormaßstab in den Lösungsmitteln Pentan, Toluol, Diethylether, THF und THP sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen (0 bis $-78\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte unter den genannten Bedingungen jedoch in allen Fällen ähnliche Ergebnisse. Lediglich die Intensitätsverhältnisse der gefundenen Resonanzen variierten.

Aus der Umsetzung von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ mit drei Äquivalenten Triphenylphosphinoxid bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in THP wurden Einkristalle erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

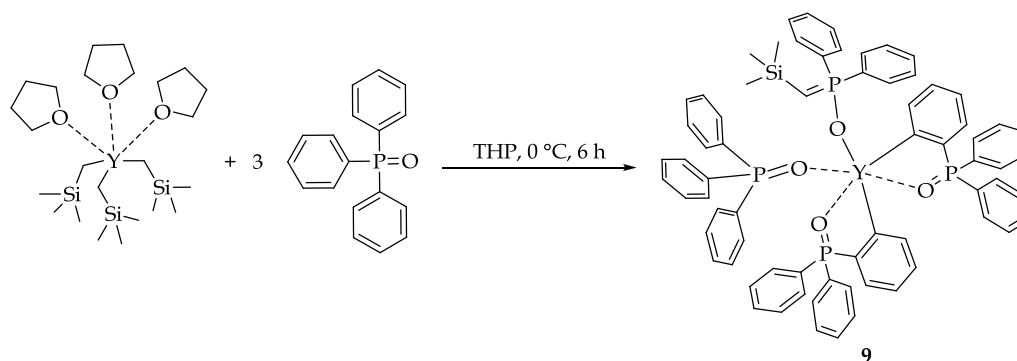
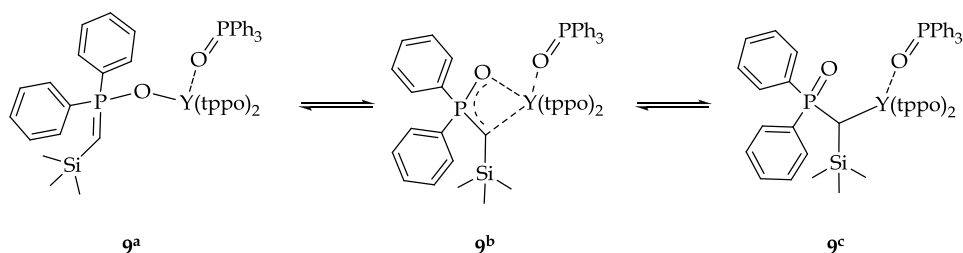
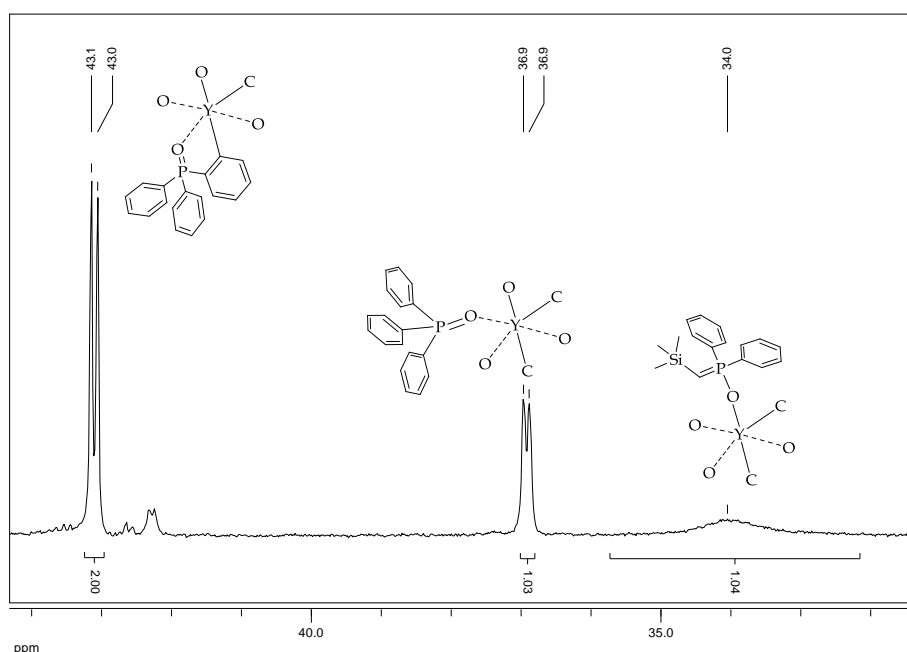


Abbildung 25: Resultat einer versuchten Alkaneliminierung mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$.

Die Molekülstruktur der Verbindung **9** (Abbildung 28) liefert eine Erklärung für die uneinheitlichen ^{31}P -NMR-Spektren (vgl. Abbildung 27), die aus den untersuchten Alkaneliminierungsreaktionen von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ mit Triphenylphosphinoxid hervor gingen. Zum einen sind zwei, wie gewünscht, *ortho*-metallierte tppo-Liganden zu erkennen, welche dem Hauptsignal ($\delta_{\text{P}} = 43.1\text{ ppm}$; $^2J_{\text{PY}} = 10.9\text{ Hz}$) des zugehörigen ^{31}P -NMR-Spektrums zuzuordnen sind. Das Dublett bei einer Verschiebung 36.9 ppm ($^2J_{\text{PY}} = 9.7\text{ Hz}$) kann nach Literaturvergleich dem als Neutralligand koordinierten TPPO zugeordnet werden.⁶⁷ Das ungewöhnlich stark verbreiterte Signal bei 34.0 ppm deutet auf eine starke Dynamik zwischen verschiedenen Koordinationsmodi des anionischen $[\text{Ph}_2\text{PO}(\text{CHSiMe}_3)]$ -Liganden hin, welcher durch nukleophilen Angriff eines Me_3SiCH_2 -Anions an ein TPPO mit anschließender Deprotonierung der *a*-Position gebildet wurde (analog Abbildung 10).


 Abbildung 26: Mögliche Koordinationsmodi des $[\text{Ph}_2\text{PO}(\text{ChSiMe}_3)]$ -Fragmentes.

In der Festkörperstruktur ist ausschließlich das Koordinationsisomer **9a** vorzufinden, welche in Lösung allerdings zwischen **9a**, **9b** und **9c** zu isomerisieren scheint (vgl. Abbildung 26). Ähnliches Verhalten wurde bereits im Falle des $(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ -Liganden beobachtet.⁶⁸


 Abbildung 27: ^{31}P -NMR-Spektrum (121.5 MHz, C_6D_6 , RT) der Verbindung **9**.

Diskussion der Molekülstruktur von **9**

Das Produkt **9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$. Neben einer Formeleinheit der Verbindung **9** befinden sich zudem jeweils ein Molekül THP und Benzol in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 28 dargestellt, relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Koordinationspolyeder um das zentrale Yttriumatom lässt sich als verzerrt oktaedrisch bezeichnen. Die Verzerrung ergibt sich hierbei aus den verengten Bisswinkeln der chelatartig koordinierten tppo-Liganden ($\text{O1-Y-C1} = 74.0(9)^\circ$ sowie $\text{O2-Y-C19} = 73.5(8)^\circ$). Die zu den anionisch koordinierten Phenylringen *trans*-stehenden Positionen werden von den dativ-gebundenen Sauerstoffatomen eines chelatisierenden tppo-Liganden und des neutralen O=PPh_3 -Liganden eingenommen. Die gefundenen Winkel um das Zentralatom weichen mit $150.96(9)^\circ$ (C1-Y-O2) und $157.7(9)^\circ$ (C19-Y-O3) von den im Oktaeder zu erwartenden 180° ab,

was auf die Restriktion der Chelatliganden zurückzuführen ist. Dem anionischen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CHSiMe}_3)\text{O}$ -Liganden steht mit einem Winkel von $172.7(8)^\circ$ (O4-Y-O1) der dativ gebundene Sauerstoff eines tppo-Ligand gegenüber. Die Bindungslängen des ylidischen Kohlenstoffatom C67 zu P4 und Si1 betragen $1.680(4) \text{ \AA}$ (P4-C67) und $1.810(4) \text{ \AA}$ (C67-Si1). Diese entsprechen mit guter Genauigkeit den analogen Bindungsabständen in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ ($\text{C-P} = 1.670(2) \text{ \AA}$, $\text{C-Si} = 1.815(2)$).⁶⁹ Das C67-gebundene Proton wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Die Winkelsumme um den Ylidkohlenstoff beträgt $352.4(2)^\circ$ und bestätigt durch die nahezu planare Koordination des C67-Atoms den ylidischen Charakter dieses Fragmentes.

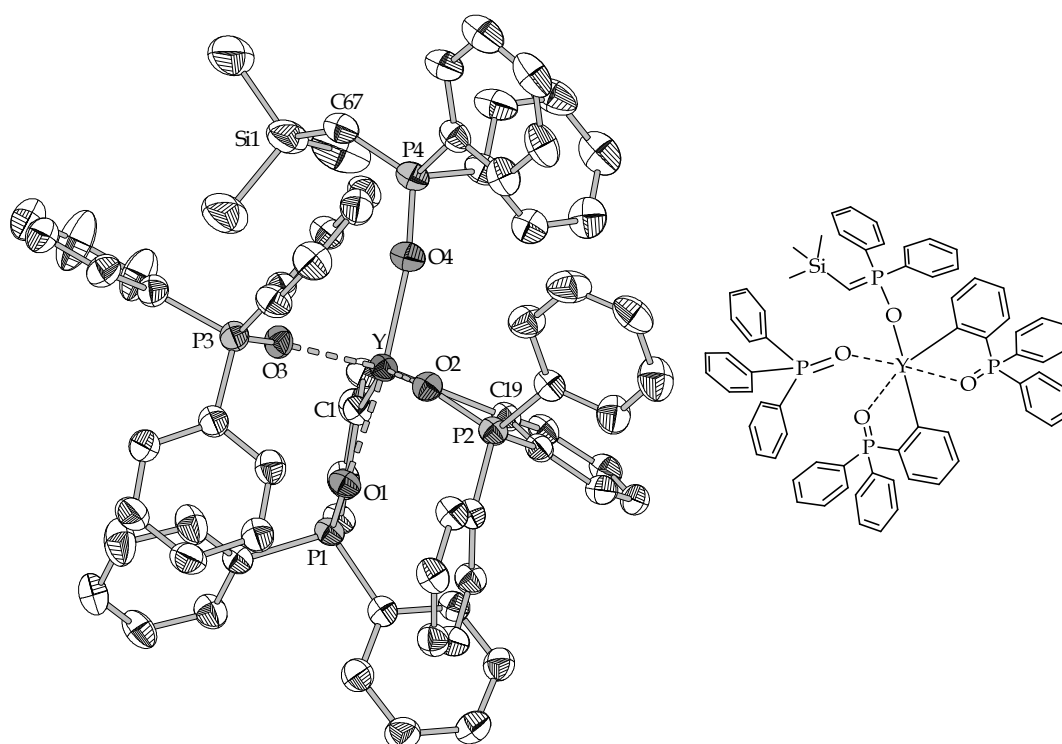


Abbildung 28: Molekülstruktur von Verbindung 9 (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, THF und Benzol-Moleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Die Yttrium-Kohlenstoff-Bindungslängen der Arylgruppen belaufen sich auf $2.514(3) \text{ \AA}$ (C1-Y) beziehungsweise $2.505(3) \text{ \AA}$ (C19-Y) und befinden sich damit in dem für chelatstabilisierte Yttriumaryl-Verbindungen erwarteten Bereich.⁴⁹ Die Donor-Akzeptor-gebundenen Sauerstoffatome der tppo-Liganden, sowie des neutralen TPPO-Liganden weisen Bindungslängen zwischen $2.291(2) \text{ \AA}$ und $2.307(2) \text{ \AA}$ auf. Diese sind im Vergleich zu literaturbekannten, kristallographisch charakterisierten kationischen Komplexen wie $[\text{YCl}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$ und $[\text{YBr}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$,⁶⁷ um durchschnittlich 0.8 \AA elongiert. Neutrale, $\text{O}=\text{PPh}_3$ -koordinierte Yttriumverbindungen wie der Phtalocyaninkomplex $\text{cis}[\text{YCl}(\text{py})(\text{O}=\text{PPh}_3)(\text{pc}^{2-})]$ zeigen hingegen keine signifikante Abweichung von den gefundenen Bindungslängen.⁷⁰

Die O4-Y-Bindung weist im Vergleich zu der O3-Y-Bindung (2.291(2) Å) erwartungsgemäß aufgrund des anionischen Charakters eine verkürzte Länge von 2.165(2) Å auf. Der P4-O4-Y-Bindungswinkel beträgt 170.9(15)°, ein untypischer Winkel für ein formal sp³-hybridisiertes Kontaktatom. Auch der P3-O3-Y-Winkel des O=PPh₃-Liganden ist mit 151.1(13)° stark gestreckt, wenn von einer sp²-Hybridisierung des Sauerstoffes ausgegangen wird. Die in den Verbindungen [YCl₂(O=PPh₃)₄]Cl und [YBr₂(O=PPh₃)₄]PF₆ gefundenen P-O-Y-Winkel (156-174°) differieren ebenfalls signifikant von den sich aus der angenommenen Hybridisierung ergebenden Winkeln von 120° (sp²) beziehungsweise 109° (sp³).

Tabelle 2: Relevante Bindungslängen in Å und -winkel in ° der Verbindung 9.

Verbindung 9			
O1-Y	2.307(2)	O1-Y-C1	74.0(9)
O2-Y	2.306(3)	O2-Y-C19	73.5(8)
O3-Y	2.291(2)	P3-O3-Y	151.1(13)
O4-Y	2.165(2)	P4-O4-Y	170.9(15)
C1-Y	2.514(3)	P4-C67-Si1	127.4(2)
C19-Y	2.505(3)	O2-Y-C1	151.0(9)
O1-P1	1.506(3)	O3-Y-C19	157.7(9)
O2-P2	1.515(2)	O4-Y-O1	172.7(8)
O3-P3	1.499(2)		
O4-P4	1.541(2)		
C67-P4	1.680(4)		
C67-Si1	1.810(4)	ΣC67	352.4(2)

(ΣC67: Winkelsumme um das Atom C67)

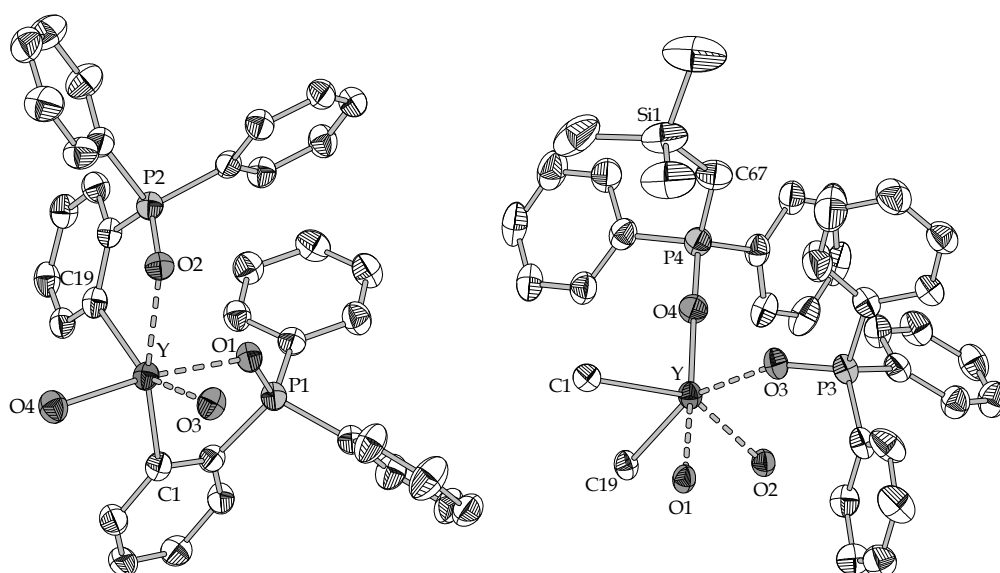


Abbildung 29: Betrachtung zweier verschiedener Komplexfragmente (9).

Einerseits könnte als Erklärung für die großen Bindungswinkel ein gewisser Anteil von π -Wechselwirkungen an der O-Y-Bindung herangezogen werden, diese finden allerdings in der Diskussion der Koordinationschemie von Seltenen Erden nur eine sehr geringe Akzeptanz. Dennoch werden derartige Wechselwirkungen immer wieder für Alkyliden- und Imidokomplexe der Seltenerdmetalle diskutiert.^{71,72} Auch DFT-Rechnungen rechtfertigen die geringe Beteiligung von π -Bindungsanteilen in neueren Arbeiten bezüglich eines mononuklearen Sc-Imido-Komplexes.⁷² Ein weiterer Ansatz betrachtet die P-O-Bindungssituation genauer. Diese wird gerne durch eine P=O-Doppelbindung beschrieben. Eine genauere Betrachtung favorisiert hingegen eine σ -Donorbindung des Phosphors zu dem Sauerstoff mit gleichen π -Rückbindungsanteilen zweier e-symmetrischer *lone pairs* des Sauerstoffs in σ^* -Orbitale.⁶ Neuere theoretische Rechnungen bestätigen eine Hybridisierung der sauerstofflokalisierten *lone pairs* von ca. $sp^{0.5}$ -Charakter in Anhängigkeit der phosphorgebundenen Liganden.⁸ Durch Koordination der Phosphoryl-Funktion an harte, LEWIS-saure Kationen rehybridisieren die an der O-M-Bindung beteiligten Orbitale jedoch zu nahezu reinen p-Orbitalen, was einen nahezu linearen P-O-M-Winkel zu Folge haben sollte.⁸ In lanthanoidgebundenen Phosphinoxiden und -sulfiden stellt DFT-Rechnungen zufolge ein P-O-Ln-Bindungswinkel von $\sim 180^\circ$ die energetisch günstigste Konformation dar.¹¹ Experimentelle Befunde auf Basis von Festkörperstrukturen weichen jedoch aufgrund von Packungseffekten und sterischen Einflüssen weiterer Liganden mitunter drastisch von dieser idealen Konfiguration ab. So werden P-O-Ln-Winkel zwischen 144° bis 175° beobachtet.⁷³

Darstellung homoleptischer Seltenerdmetall-Komplexe via one-pot-Synthese

Nachdem eine Synthese homoleptischer Seltenerd-tppo-Komplexe sowohl über Salz- als auch über Alkaneliminierungsreaktionen nicht zielführend war, wurde ein *in situ* Protokoll *via* Deprotonierung von präkoordiniertem Triphenylphosphinoxids an ein Seltenerdmetall-Kation entworfen. Ziel war es das in koordinierenden Lösungsmitteln sehr labile Lithiumsalz des Triphenylphosphinoxids nur *in situ* zu generieren, um es zugleich durch Eliminierung von Lithiumchlorid in einen stabileren Seltenerdmetall-Komplex zu überführen. Zudem sollte die Präkoordination an ein LEWIS-saures Metallzentrum eine Azidifizierung der Phenylprotonen zur Folge haben, was einerseits die Deprotonierung begünstigt und andererseits die Basizität und Nukleophilie des anionischen Intermediates herabsetzt. Unerwünschte Reaktionen des tppo-Anions sollten auf diesem Wege unterdrückt werden. Zur Darstellung der Verbindungen **10-13** wurde ein identisches Protokoll verwendet. Durch Umsetzung der THF-solvatisierten Seltenerdmetallchloride mit drei Äquivalenten Triphenylphosphinoxid in THF formierte sich zunächst das Addukt [**a**], was sich durch die Bildung einer sehr voluminösen, farblosen Suspension äußerte. Nach ungefähr 30 Minuten konnte hier ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein quantitativer Umsatz ausgemacht werden. Im Falle von Yttrium wurde für das Addukt [**a**] ein tieffeldverschobenes Dublett beobachtet ($\delta_{\text{P}} = 34.2 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PY}} = 10.3 \text{ Hz}$). Die angeschlossene Deprotonierung mit drei

Äquivalenten Phenyllithium wurde bei 0 °C durchgeführt, wobei eine sukzessive Braunfärbung der Reaktionslösung zu beobachten war. Ein, per ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelter quantitativer Umsatz wurde in der Regel nach ungefähr zwei Stunden beobachtet.

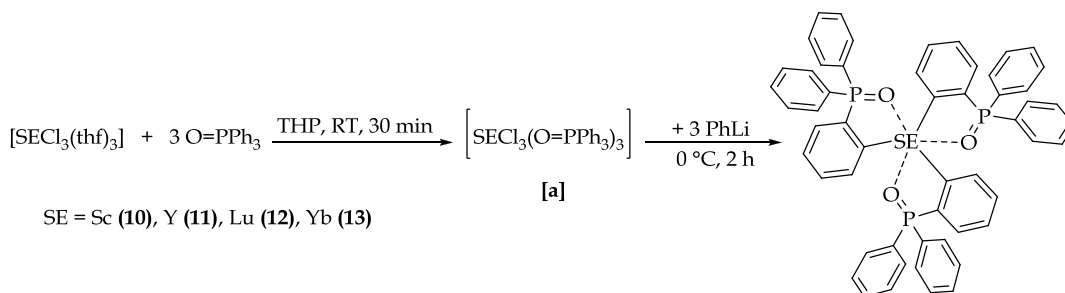


Abbildung 30: Eintopfverfahren zur Darstellung homoleptischer $[\text{SE}(\text{tppo})_3]$ -Komplexe.

Das Produkt wurde nach Entfernen des THPs im Feinvakuum mit Benzol extrahiert und aus THP erneut umkristallisiert. Auf diesem Wege konnten raumtemperaturstabile, homoleptische tp-po-Komplexe der späten (Sc (**10**): 27%, Lu (**12**): 18%, Yb (**13**): 25%) bis hin zu mittleren (Y (**11**): 54%) Seltenerdmetallen dargestellt werden. Die mäßigen Ausbeuten lassen sich mit der sehr guten Löslichkeit der Verbindungen in THP erklären, allerdings konnte ausschließlich aus diesem Lösungsmittel durch Umkristallisieren eine NMR-spektroskopische reine Substanz gewonnen werden.

Tabelle 3: Ausgewählte NMR-Resonanzen in ppm der diamagnetischen Verbindungen **10-12**.

Verbindung	^{31}P	^1H (H_5)	^{13}C (C_M)
$[\text{Sc}(\text{tppo})_3]$ (10)	43.4	8.24 ($^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	Signal wurde nicht beobachtet
$[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (11)	42.0 ($^2J_{\text{PY}} = 9.2$ Hz)	8.69 ($^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz)	
$[\text{Lu}(\text{tppo})_3]$ (12)	44.5	8.61 ($^2J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz)	206.9 ($^2J_{\text{CP}} = 40.4$ Hz)

Die NMR-spektroskopische Analyse der Verbindungen **10** bis **12** zeigt nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Resonanzen von dem jeweiligen Zentralatom. Die ^{31}P -NMR-Spektren weisen Resonanzen im Bereich von 42.0 bis 44.5 ppm auf (vgl. Tabelle 3), wobei im Falle von $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) eine $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplung von 9.2 Hz zu beobachten ist. Die $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplungen der Halogenido-Komplexe $[\text{YX}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sind mit 10 – 13 Hz nur geringfügig größer.⁶⁷ Die geringere Kopplung wird vermutlich durch die Spannung des Chelat-fünfringes hervorgerufen, da bekannt ist, dass sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Kopplungsstärke in der ^{31}P -NMR-Spektroskopie stark durch die Geometrie um das Phosphoratom beeinflusst wird.⁷⁴ Die Protonenspektren der diamagnetischen Verbindungen **10** – **12** bestätigen die erfolgreiche *ortho*-Metallierung der tp-po-Liganden durch die charakteristischen Resonanzen im Bereich von 8.24 bis 8.69 ppm (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.4$ – 7.0 Hz). Im Falle der Komplexe **10** und **11** konnte der metallgebundene Kohlenstoff des Aromaten im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht

beobachtet werden, im Spektrum von $[\text{Lu}(\text{tppo})_3]$ (**12**) wurde die Resonanz wie erwartet stark tieffeldverschoben bei 206.9 ppm mit einer $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 40.4 Hz gefunden. Der paramagnetische $[\text{Yb}(\text{tppo})_3]$ (**13**) Komplex konnte ausschließlich elementaranalytisch identifiziert werden. Die Elementaranalysen der Verbindungen **10** – **12** stimmen ebenfalls gut mit den berechneten Werten überein.

Versuche, das etablierte Protokoll auf die mittleren und frühen Seltenen Erden zu übertragen, waren nicht erfolgreich – nach der Reaktion von $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$ unter den beschriebenen Bedingungen konnte neben vielen nicht zuzuordnender Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum nur freies Triphenylphosphinoxid nachgewiesen werden. Sowohl der Wechsel des Vorläufers auf $[\text{SmCl}_3(\text{dme})_2]$, als auch das Absenken der Reaktionstemperatur von 0 °C auf -20 °C brachte keine signifikante Verbesserung. Diesen Resultaten zufolge ist davon auszugehen, dass der Raumbedarf des tppo-Liganden nicht ausreicht um die größeren Seltenerd-Kationen hinreichend zu stabilisieren. Eine bisher nicht untersuchte Möglichkeit, die Etherspaltung zu unterdrücken, besteht in der Umsetzung des THP-Adduktes von SmCl_3 .

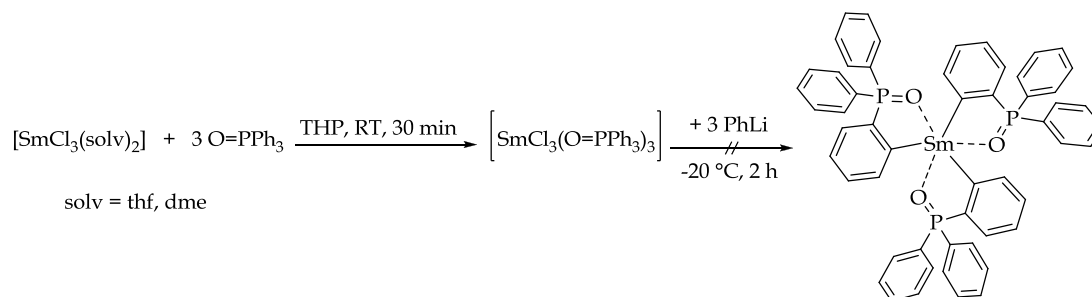


Abbildung 31: Syntheseversuch des homoleptischen $[\text{Sm}(\text{tppo})_3]$ Komplexes.

*Diskussion der Molekülstrukturen der Verbindungen **11** & **12***

Einkristalle von $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) und $[\text{Lu}(\text{tppo})_3]$ (**12**) wurden durch Kristallisation aus THP bei -30 °C erhalten. Der homoleptische Yttriumkomplex **11** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P 2_1/a$ mit jeweils einer Formeleinheit von **11** und einem THP-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die analoge Lutetiumverbindung **12** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P -1$. Auch hier wird in der asymmetrischen Einheit ein Molekül von **12** gefunden, jedoch vier Moleküle THP. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 32 (**11**) und Abbildung 34 (**12**) gezeigt, eine Übersicht der relevanten Bindungslängen und -winkel beider Moleküle ist in Tabelle 4 zu finden.

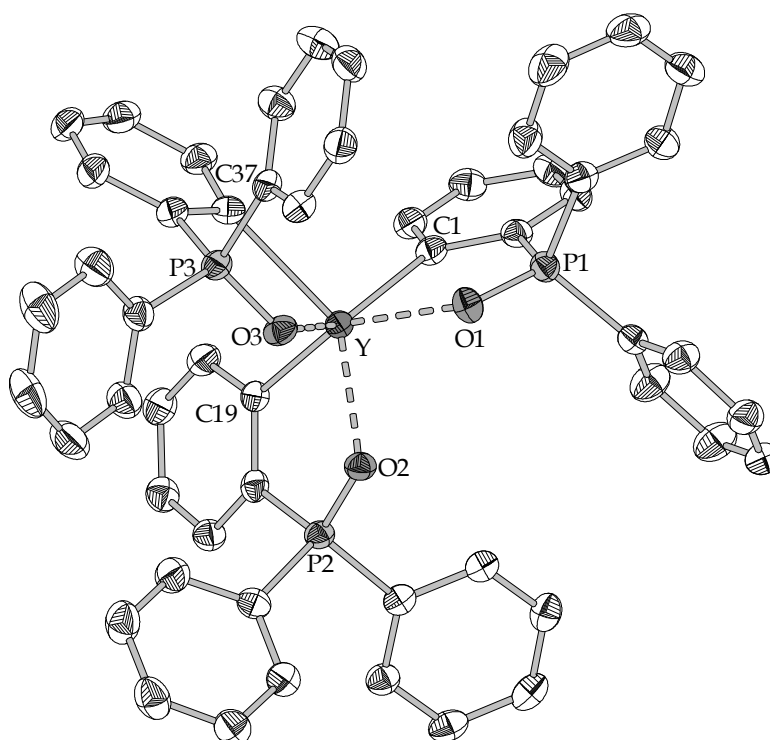


Abbildung 32: Molekülstruktur des $[Y(tpo)_3]$ (**11**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Sowohl in Verbindung **11**, als auch in Verbindung **12** lässt sich die Koordination des Zentralatoms nicht durch ein klassisches Polyeder beschreiben. Die Chelatliganden ordnen sich gemäß rein sterischen Aspekten an. Die Betrachtung der Kontaktatome zeigt in beiden Komplexverbindungen eine *pseudo-fac*-Geometrie der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome. Im Gegensatz dazu zeigen die koordinierten Atome der homoleptischen $[SE(dmha)_3]$ -Komplexe ($SE = Lu, Y$) eine *pseudo-mer*-Geometrie (vgl. Abbildung 33).^{49,75}

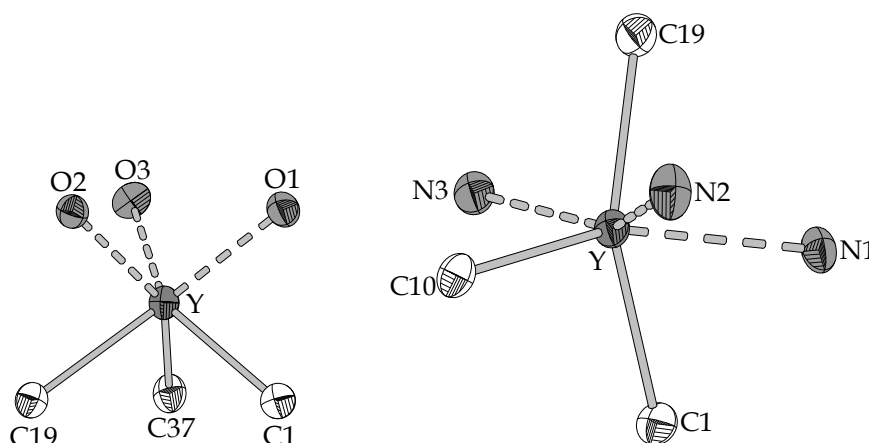


Abbildung 33: Betrachtung der Koordinationsgeometrie in $[Y(tpo)_3]$ (**11**, links, *fac*) und $[Y(dmha)_3]$ ⁷⁶ (rechts, *mer*, ausgewählte Bindungslängen: Y-C1: 2.474(4) Å; Y-C10: 2.478(3) Å; Y-C19: 2.503(3) Å; Y-N1: 2.601(3) Å; Y-N2: 2.525(3) Å; Y-N3: 2.513(3) Å).

Tabelle 4: Relevante Bindungslängen in Å und -winkel in ° von [Y(tppo)₃] (**11**) und [Lu(tppo)₃] (**12**).

[Y(tppo) ₃] (11)		[Lu(tppo) ₃] (12)	
C1-Y	2.510(2)	C1-Lu	2.452(3)
C19-Y	2.515(2)	C19-Lu	2.447(3)
C37-Y	2.518(2)	C37-Lu	2.449(3)
O1-Y	2.289(3)	O1-Lu	2.258(2)
O2-Y	2.287(5)	O2-Lu	2.279(2)
O3-Y	2.312(1)	O3-Lu	2.259(2)
O1-P1	1.509(2)	O1-P1	1.513(2)
O2-P2	1.514(0)	O2-P2	1.518(2)
O3-P3	1.515(1)	O3-P3	1.513(2)
P1-O1-Y	125.3(0)	P1-O1-Lu	123.4(0)
P2-O2-Y	125.0(3)	P2-O2-Lu	122.5(3)
P3-O3-Y	121.5(5)	P3-O3-Lu	124.0(0)
O1-Y-C1	73.2(2)	O1-Lu-C1	74.3(1)
O2-Y-C19	73.4(4)	O2-Lu-C19	74.0(5)
O3-Y-C37	74.0(1)	O3-Lu-C37	74.2(2)

Der Vergleich der Bindungen der Kontaktatome zu den Zentralatomen in den unterschiedlichen tppo- beziehungsweise dmmba-Komplexe zeigt keine offensichtliche Abhängigkeit dieser Bindungslängen auf, wie es für den Fall von *mer/fac*-Isomeren aufgrund von Transeffekten in einem regulären Oktaeder zu erwarten gewesen wäre (vgl. Abbildung 33). Die Bisswinkel der tppo-Liganden liegen in einem Bereich von 73.2(2)° bis 74.0(1)° für [Y(tppo)₃] sowie zwischen 74.0(5)° und 74.3(1)° für die analoge Lutetiumverbindung **12**. Die leicht aufgeweiteten Winkel in [Lu(tppo)₃] deuten auf eine kompaktere Struktur des Moleküls hin und lassen sich mit der dem Yttrium gegenüber höheren LEWIS-Azidität begründen. Diese spiegelt sich auch in den leicht verkürzten C-Lu-Bindungslängen wider. Während die C-Lu-Bindungslängen im Mittel 2.449 Å betragen (vgl. Tabelle 4), ist die C-Y-Bindung durchschnittlich 2.514 Å lang ($\Delta_{C-M} = 0.065$ Å). Die Kohlenstoff-Metall-Abstände in [Y(tppo)₃] und [Lu(tppo)₃] stimmen nach Literaturvergleich mit den in [Y(dmmba)₃] und [Lu(dmmba)₃] gefundenen Längen gut überein.^{75,76} Die Sauerstoff-Metall-Bindungslängen werden hingegen nicht merklich durch die unterschiedliche LEWIS-Azidität des Zentralatoms beeinflusst – die durchschnittliche O-Lu-Bindungslänge ist gegenüber des O-Y-Abstandes nur um 0.031 Å verkürzt, was genau der Differenz der Kovalenzradien entspricht.⁶⁶

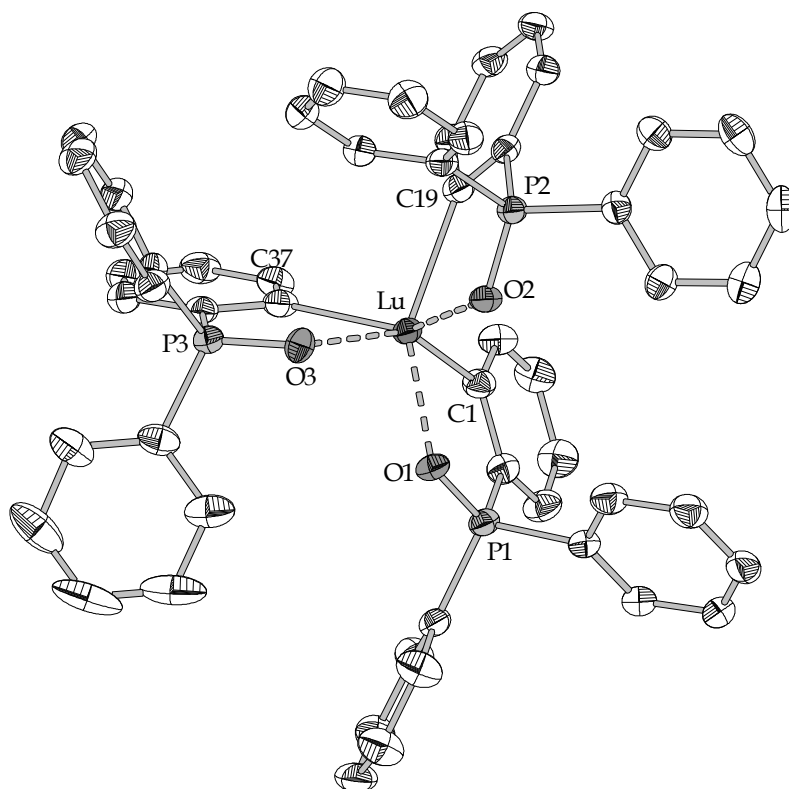


Abbildung 34: Molekülstruktur des $[\text{Lu}(\text{tppo})_3]$ (**12**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Vergleich der Sauerstoff-Metall-Bindungsabstände der Verbindungen **11** und **12** mit denen anderer Lanthanoid-kordinierter O-Donorliganden wie dem THF in $[\text{LnPh}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) zeigt hingegen eine 0.1 - 0.13 Å kürzere O-M-Bindung in den tppo-Komplexen.⁷⁷ Dies resultiert aus der höheren Koordinationszahl des Sauerstoffatoms des THF-Donors und der starken Polarisierbarkeit der P-O-Bindung des Phosphinoxids, womit für den koordinierten Sauerstoff eine partielle negative Ladung bestätigt werden kann.⁸ Dies nimmt jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die P-O-Bindungslängen der tppo-Liganden gegenüber der des freien Triphenylphosphinoxids ($\text{P-O} = 1.510 \text{ Å}$).⁷³

Syntheseversuch analoger Triphenylphosphinsulfid-Komplexe

Weniger erfolgreich war die Übertragung dieser *one-pot*-Synthese auf das Triphenylphosphinsulfid. Phosphinsulfide stellen im direkten Vergleich mit Phosphinoxiden generell weniger gute Liganden für die harten, LEWIS-aziden Seltenerdmetalle dar. Dies geht aus theoretischen Berechnungen hervor. Während die Dissoziationsenergien für P=S-SE^{3+} -Systeme in einem Bereich von ca. 206-234 kcal/mol liegen, weisen analoge P=O-SE^{3+} -Systeme Energien von ca. 257-300 kcal/mol auf, womit die Bindungsenergien für die Phosphinsulfide im Mittel nur 80% der Energie von analogen Phosphinoxiden betragen.^{11,73} Versuche zur Vorkomplexierung des Triphenylphosphinsulfids an $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ wurden ebenfalls in THP bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der offensichtlich geringeren

Affinität des Yttriums gegenüber der Thiophosphoryl-Gruppe im Vergleich zu den im Edukt mitgebrachten thf-Liganden konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch allerdings keine Präkoordination beobachtet werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte lediglich die Resonanz des freien Phosphinsulfids ($\delta_{\text{P}} = 43.0 \text{ ppm}$).

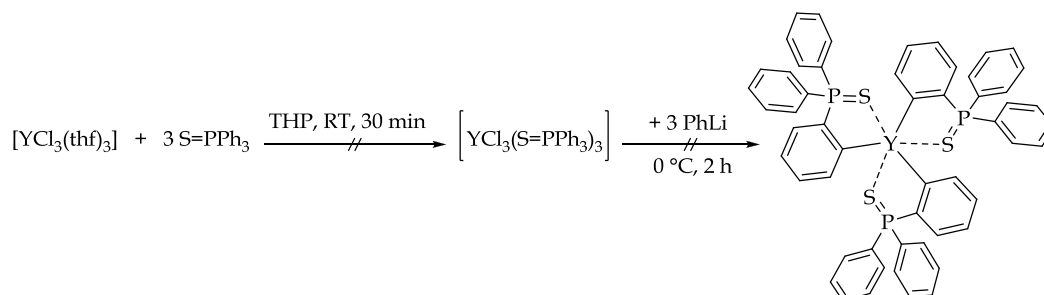


Abbildung 35: Syntheseführung des Darstellungsversuches von $[\text{Y}(\text{tpps})_3]$.

Auch nach Zugabe von drei Äquivalenten Phenyllithium bei 0°C konnte zunächst im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Umsetzung beobachtet werden. Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und weiterhin in regelmäßigen Abständen ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einem Tag Reaktionszeit wurde allerdings die Bildung eines neuen Signals bei $\delta_{\text{P}} = -4.6 \text{ ppm}$ festgestellt. Dieses ist dem Reduktionsprodukt, dem Triphenylphosphin zuzuordnen. Mit fortschreitender Zeit nahm die Intensität dieser Resonanz stetig zu, so dass die Reaktion nach drei Tagen abgebrochen wurde. Lithiumorganyle weisen neben ihrer Eigenschaft als gute Basen auch reduzierenden Charakter auf – dieser ist offensichtlich für die Bildung des Triphenylphosphin verantwortlich.⁷⁸ Erwartetes, allerdings nicht nachgewiesenes Nebenprodukt wäre somit LiSPh . Ein weiteres Problem dieser Reaktion könnte die nur mäßige Eignung von Sulfiden als dirigierende Gruppe in der Metallierung von Aromaten darstellen. Diese ist zum Beispiel im Vergleich mit dem kleineren Homologen Sauerstoff schon deutlich geringer und führt auch in anderen Systemen mitunter zu Nebenreaktionen beziehungsweise nur zu geringer Regioselektivität.⁷⁹ Damit wird die Deprotonierung der *ortho*-Position dieses Substrates kinetisch nicht mehr in dem Ausmaße bevorzugt, wie sie es beispielsweise im Falle des Triphenylphosphinoxids ist.

Syntheseversuch analoger, ortho-metallierter Triphenyliminophosphoran-Komplexe

Neben den Oxido- und Sulfido-Substituenten der bisher verwendeten Triphenylphosphorane schienen Triphenyliminophosphorane attraktive Liganden für homoleptische, chelatstabilisierte Arylkomplexe der Seltenerdmetalle darzustellen. Für erste Untersuchungen wurden drei verschiedene Triphenyliminophosphorane ausgewählt (Abbildung 36).

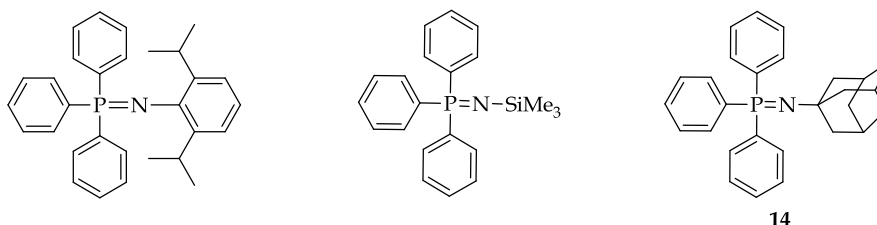


Abbildung 36: Für erste Untersuchungen ausgewählte Triphenyliminophosphorane.

Um eine definierte Stöchiometrie der Reaktionen sicher zu stellen wurde eine Komplexsynthese ausgehend von den entsprechenden *ortho*-lithiierten Triphenyliminophosphoranen angestrebt.

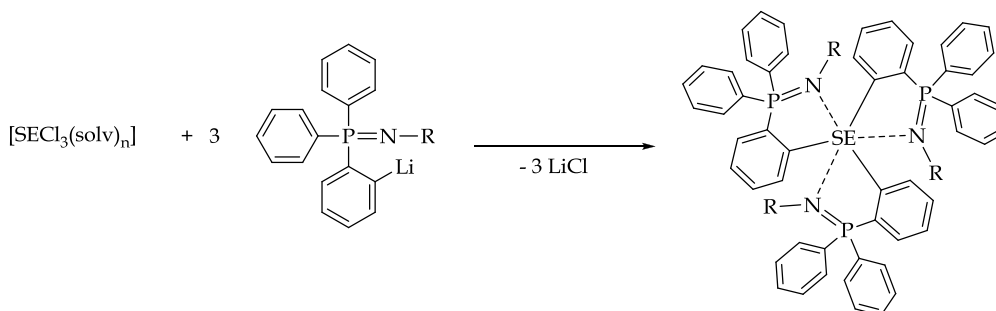


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Syntheseroute *via* Salzeliminierung.

Synthese der ortho-lithiierten Vorläufer

Während die Synthesen der Ausgangsverbindungen **16**²⁸ und **H**²⁵ literaturbeschrieben sind, musste für Verbindung **15** eine Synthesemethode entwickelt werden.

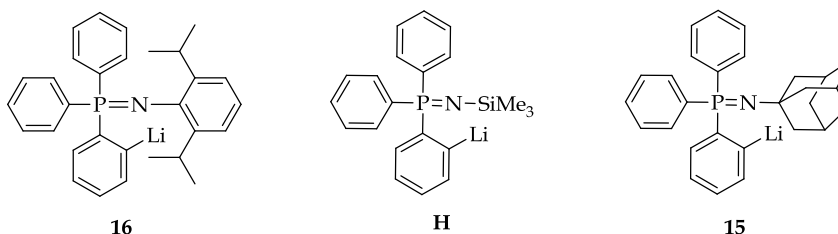


Abbildung 38: *Ortho*-lithiierte Vorläufer für die geplante Synthese der homoleptischen Triphenyliminophosphoran-Komplexe der Seltenerdmetalle.

Die Herstellung des Triphenyl-*N*-adamantyliminophosphorans (**14**) wurde in der Literatur bisher nur über die KIRSANOV-Route beschrieben.⁸⁰ In dieser Arbeit

konnte ein Zugang zu **14** über die STAUDINGER-Reaktion in unpolaren, hochsiedenden Lösungsmitteln gefunden werden. Verbindung **14** konnte auf diesem Wege in 91%iger Ausbeute isoliert werden.

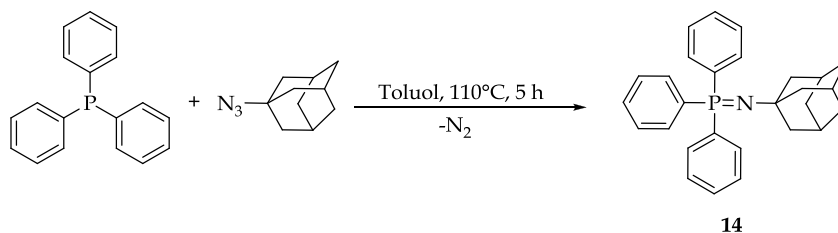


Abbildung 39: Synthese des Triphenyliminophosphorans **14** über die STAUDINGER-Reaktion.

Die Lithiierung der Verbindung **14** wurde in Diethylether bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium vorgenommen. Nach 24 stündiger Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung am Feinvakuum auf ein Drittel eingeeengt und mit Hexan versetzt. Aus diesem Lösungsmittelgemisch wurde die Verbindung **15** nach Kristallisation bei -30 °C, Filtration und Trocknen am Feinvakuum in 53%iger Ausbeute isoliert.

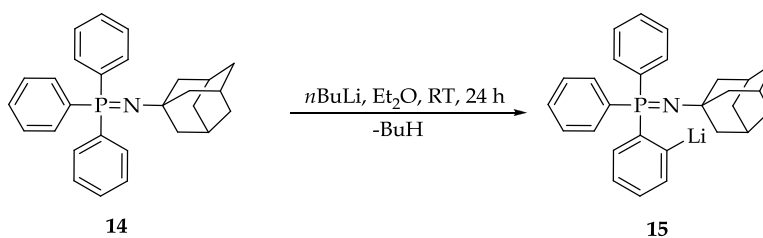


Abbildung 40: Lithiierung des Triphenyl-N-adamantyliminophosphorans **14**.

Verbindung **15** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum im Vergleich zu dem nicht metallierten Iminophosphoran **14** ($\delta_{\text{P}} = -16.3$ ppm) ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{P}} = 11.9$ ppm. Das Protonenspektrum zeigt auch in diesem Fall als Folge der *ortho*-Metallierung ein deutlich tieffeldverschobenes Signal in Form eines Dubletts bei 8.27 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz). Dieses ist dem der Kohlenstoff-Lithiumbindung benachbarten, aromatischen Proton zuzuordnen. Wie bereits für das Li(tppo) (**6**) beobachtet zeigt die Verbindung **15** eine nur geringe Stabilität in CH-aziden Lösungsmitteln wie Toluol und THF – hier wird bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden eine vollständige Reprotonierung zu der Ausgangsverbindung **14** beobachtet.

Während die Synthese des *ortho*-lithiierten, *N*-Trimethylsilyl-substituierten Iminophosphorans **H** gemäß den Literaturangaben in eigenen Versuchen problemlos nachzuvollziehen war,²⁵ bereitete die Synthese der Verbindung **16** Probleme. Nach STEPHAN *et al.* fand die Umsetzung bei Raumtemperatur in Diethylether mit Methyllithium über zwölf Tage statt.²⁸ In eigenen Versuchen wurde auch nach längerer Reaktionszeit und Verwendung zweier Äquivalente Methyllithium nur ein ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelter Umsatz von ~40% erreicht.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde ein basischeres Lithierungsreagenz eingesetzt. Die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium in Hexan lieferte allerdings ebenfalls keinen vollständigen Umsatz. Dieser stagnierte bei ca. 66% wie die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte. Die Zugabe weiteren *tert*-Butyllithiums oder längere Reaktionszeiten mündeten hier jedoch in einer unselektiven Reaktion und lieferten nicht den gewünschten, höheren Umsatz. Das Trennen des erhaltenen Gemisches aus Edukt und Produkt durch Waschvorgänge beziehungsweise Umkristallisieren scheiterten und führten mitunter zu der Reprotonierung der Verbindung **16**.

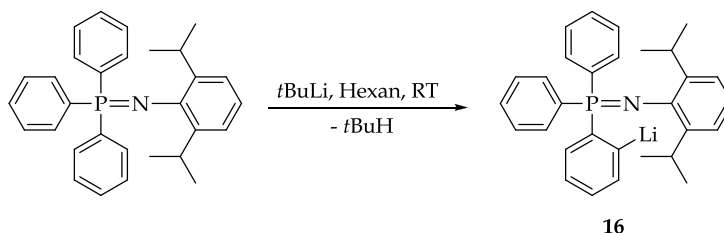


Abbildung 41: Alternative Synthese der Verbindung **16**.

Diskussion der Molekülstruktur von **16**

Aus C_6D_6 wurden aus dem Rohprodukt bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **16** erhalten. Sie kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$ als inversionssymmetrisches Dimer. Aufgrund der Inversionssymmetrie wird in der asymmetrischen Einheit nur eine halbe Besetzung vorgefunden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 42 abgebildet, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Relevante Bindungslängen in Å und -winkel in ° von Verbindung **16**.

$[\text{o-LiC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P=N-Dip}]_2$ (16)			
Li4-C18	2.249(6)	N1-Li4-C18	94.8(3)
Li4-C18'	2.155(5)	C18-Li4-C18'	115.5(2)
Li4-N1	2.046(5)	Li4-C18-Li4'	64.5(2)
N1-P1	1.594(2)		
Li4-H6	2.26(3)	ΣLi4	341.7
Li4-H7	2.10(2)	Li4-CCN*	0.520(1)

*Abstand des Li-Atoms von der durch C18, C18' und N1 definierten Ebene.

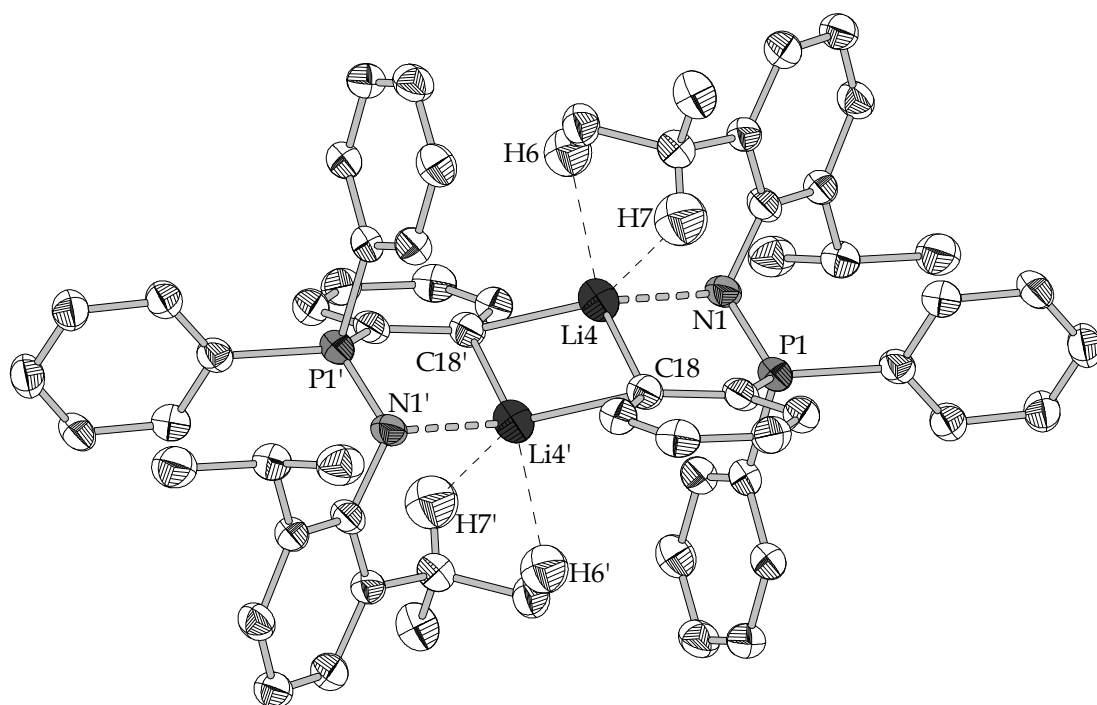


Abbildung 42: Molekülstruktur der Verbindung **16** (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

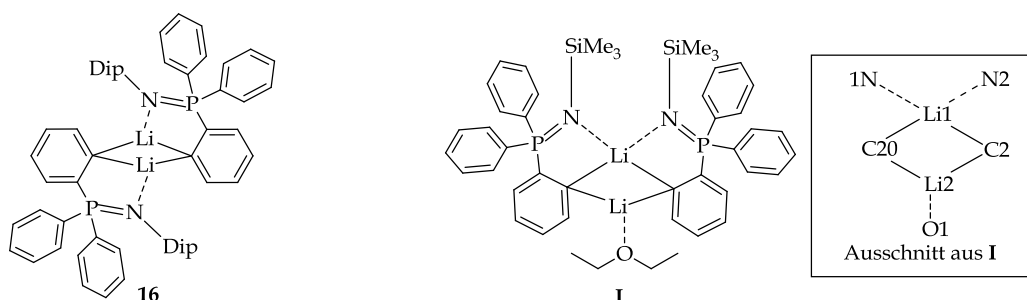


Abbildung 43: $[o\text{-LiC}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N-Dip}]_2$ (**16**) und $[o\text{-LiC}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N-SiMe}_3]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**I**) (Ausgewählte Bindungslänge und -winkel für **I**: Li1-C2: 2.138(6) Å, Li1-C20: 2.263(5) Å, Li2-C2: 2.138(6) Å, Li2-C20: 2.120(6) Å, Li1-N1: 2.037(5) Å, Li1-N2: 2.027(4) Å).²⁵

Während die Lithiumatome in dem Dimer der nahezu C_2 -symmetrischen Verbindung **I** (vgl. Abbildung 43) unterschiedliche Koordinationen aufweisen, wird in Verbindung **16** ein Inversionszentrum vorgefunden. Die symmetrieäquivalenten Lithiumatome werden beide näherungsweise trigonal pyramidal von den Atomen C18, C18' und N1 beziehungsweise N1' koordiniert. Die Winkelsumme um das Li4-Atom beträgt 341.7°. Aus der durch die Atome C18, C18' und N1 definierten Ebene ist das stark elektronendefiziente Lithiumatom um 0.520(1) Å herausgehoben und erfährt eine weitere elektronische Absättigung durch zwei agostische Li-H-Wechselwirkungen zu dem Methinproton (Li4-H7 = 2.10(2) Å) und einer CH-Bindung der Methylprotonen (Li4-H6 = 2.26(3) Å) eines Diisopropylrestes, wodurch sich eine verzerrte, pseudo-tetraedrische Koordination ergibt. Die entsprechenden Protonen wurden in der

Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert. Die gefundenen Li-H-Abstände liegen deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome ($\sum r_{vdW} = 2.91 \text{ \AA}$) und rechtfertigen somit die Interpretation als agostische Wechselwirkung.⁸¹ Das Li4-Atom wird chelatisierend von den Atomen C18 und N1 eines Iminophosphoran-Liganden mit einem Bißwinkel von $94.8(3)^\circ$ koordiniert. Jeder anionische Phenyl-Ligand bildet zudem eine weitere Bindung zu dem zweiten Lithiumatom aus, woraus ein 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungsmodus resultiert. Die Li4-C18- sowie die Li4-C18'-Bindungslänge sind mit denen in Verbindung **I** vergleichbar (vgl. Tabelle 5 bzw. Abbildung 43). Auch die gefundenen Li-N-Abstände beider Verbindungen **16** und **I** weisen keine signifikanten Abweichungen voneinander auf.

Synthesversuche zur Darstellung homoleptischer Triphenyliminophosphoran-Komplexe via Salzeliminierung

Da bereits in der Untersuchung der Lithiumverbindung **15** eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln wie THF oder Toluol beobachtet wurde, fand in den getesteten Salzeliminierungsreaktionen ausschließlich der Vorläufer $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ Anwendung. Die bekannte Unverträglichkeit gegenüber auch nur schwach CH-aziden Lösungsmittel schränkte zudem die Auswahl des Reaktionsmediums sowie die Möglichkeiten der Aufarbeitung stark ein.

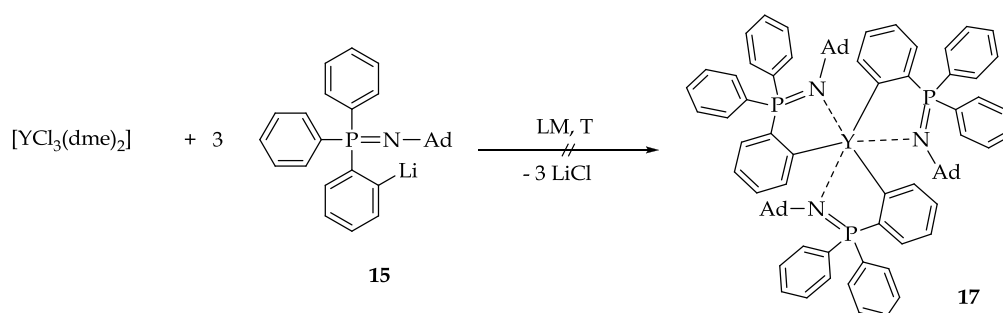


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Synthesversuche einer homoleptischen Yttrium-Verbindung des *ortho*-metallierten Triphenyl-*N*-adamantyliminophosphorans **17**.

Tabelle 6: Getestete Reaktionsbedingungen gemäß Abbildung 44.

Reaktion	Lösungsmittel	Temperatur
1	Et_2O	RT
2	Et_2O	-78°C
3	Toluol	-78°C
4	Benzol	RT

Erste Versuche wurden in Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktanden wurden hierfür gemeinsam eingewogen, mit Lösungsmittel versetzt und für ca. 30 Minuten gerührt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle deutete jedoch auf eine unselektive Reaktion hin. Es wurden neben dem reprotonierten Iminophosphoran **14**, fünf weitere Signale in Form von Dubletts (4.0,

21.3, 22.2, 22.5, 23.4 ppm) mit Kopplungskonstanten zwischen 13.4 bis 19.9 Hz gefunden. Das Signal des Lithiumsalzes **15** wurde hingegen nicht mehr beobachtet. Die beobachtete Aufspaltung zu Dubletts deutet durch die PY-Kopplung zwar auf die Bildung einer Yttriumverbindung des eingesetzten Iminophosphorans hin, jedoch erfolgte die Reaktion unter diesen Bedingungen nur unselektiv und unter partieller Rückbildung der Ausgangsverbindung **14**.

Die Wiederholung der Reaktion bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigte nach einer Stunde Reaktionszeit eine deutlich höhere Selektivität bezüglich der Bildung einer yttriumhaltigen Spezies. Hier wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum neben Mindermengen nicht identifizierbarer Nebenprodukte ein Dublett bei 22.1 ppm ($J_{\text{PY}} = 16.0\text{ Hz}$, 37%) gefunden. Während die Lithiumverbindung **15** nahezu vollständig umgesetzt wurde (11.3 ppm), deutete das Signal bei -16.3 ppm (61%) auf die Reprotonierung des Iminophosphorans hin. Wiederholte Messungen derselben Probe zeigten einen sukzessiven Abbau des Dubletts bei 22.1 ppm zugunsten der Verbindung **14**, was auf eine deutliche thermische Instabilität beziehungsweise eine hohe Basizität des yttriumgebundenen Arylanions und Deprotonierung von C_6H_6 schließen lässt.

Weitere Syntheseveruche in aromatischen Lösungsmitteln (Reaktion 3 & 4, vgl. Tabelle 6) verliefen, wie die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte deutlich weniger selektiv. In verschiedenen Versuchen wurden hier neben dem Signal des freien Iminophosphorans **14** zwischen sechs und 17 verschiedene, nicht zuzuordnende Resonanzen beobachtet.

Die Umsetzung des literaturbekannten, *ortho*-lithiierten Iminophosphorans **I** mit $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ wurde von REUTER im Rahmen einer Bachelorarbeit untersucht.⁸²

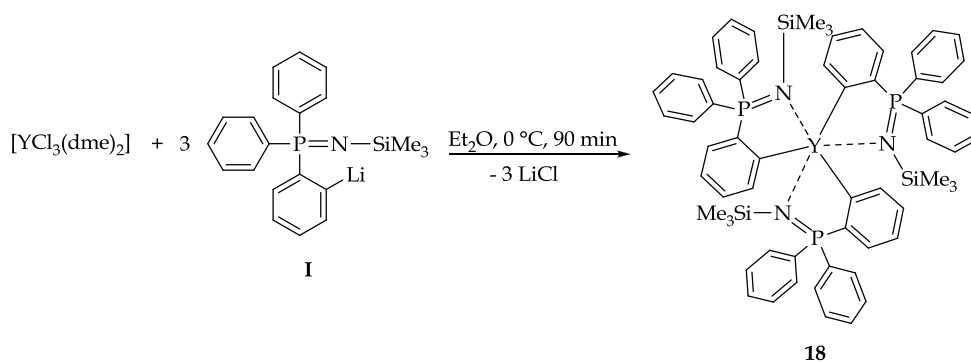


Abbildung 45: Synthese der Verbindung **18**.⁸²

Hier wurde eine deutlich selektivere Reaktion unter den in Abbildung 45 gezeigten Bedingungen gefunden. Die Verbindung **18** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei 25.4 ppm ($J_{\text{PY}} = 10.0\text{ Hz}$, 95%). Neben der Resonanz von **18** wurde hier jedoch stets die Resonanz des freien Iminophosphorans identifiziert ($\delta_{\text{P}} = -1.9\text{ ppm}$, 5%), welche bei Lagerung der Probe als Feststoff bei Raumtemperatur stetig an Intensität zunahm. Demzufolge weist auch Verbindung **18** eine deutliche Instabilität auf. ^1H -NMR-spektroskopische Messungen wiesen stark verbreiterte

Resonanzen auf, was auf eine hohe Dynamik der Liganden bei Raumtemperatur schließen lässt. Tieftemperaturmessungen bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigten jedoch für die in der *ortho*-Position zu der C-Y-Bindung befindlichen aromatischen Protonen der Verbindung **18** für jeden der drei Liganden ein separates Dublett (8.22 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 3.9\text{ Hz}$), 8.25 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{ Hz}$) und 8.40 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 3.9\text{ Hz}$)), was für eine homoleptische Verbindung wie in Abbildung 45 postuliert, spricht. Vergleichbare Koaleszenzphänomene wurden bereits anhand von VT-NMR-Messungen an den homoleptischen Verbindungen $[\text{Y}(\text{dmba})_3]$ und $[\text{Y}(\text{tmba})_3]$ beobachtet.⁴⁷

Der Syntheseversuch einer zu Verbindung **18** analogen Scandiumverbindung **19** lieferte unter gleichen Bedingungen lediglich Hinweise auf die Existenz der Zielverbindung.

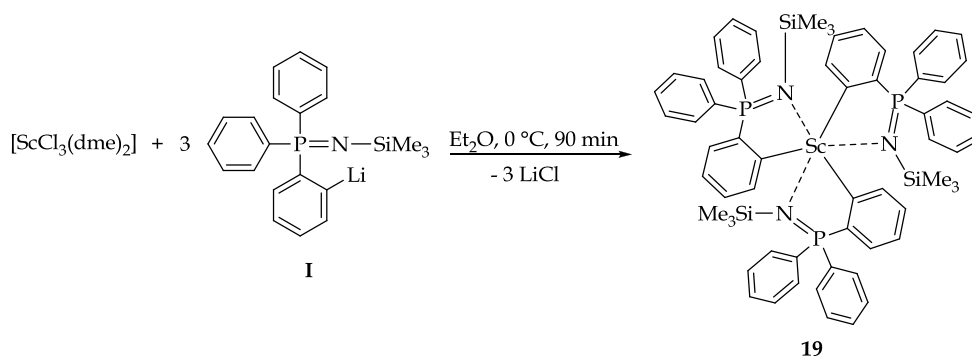


Abbildung 46: Syntheseversuch der Verbindung **19**.

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten eine Resonanz bei 25.6 ppm (62%). Der sehr ähnliche chemische Verschiebungsbereich verglichen mit der ^{31}P -NMR-Resonanz von Verbindung **18** gab erste Hinweise auf Verbindung **19**. Das Signal bei -1.9 ppm (38%) konnte jedoch dem freien Iminophosphoran zugeordnet werden. Erneute NMR-spektroskopische Messungen derselben Probe zeigten erneut einen raschen Abbau der vermutlichen Verbindung **19** zugunsten des nicht-metallierten Iminophosphorans. Das Protonenspektrum des Rohproduktes zeigte ein Multiplett im Bereich von 8.34 – 8.43 ppm, welches vermutlich den der Scandium-Aryl-Bindung *ortho*-ständigen aromatischen Protonen zuzuordnen ist.

Weiterführende Untersuchungen dieser Verbindungsklasse wurden aufgrund der mangelnden Selektivität der Reaktionen, der hohen thermischen Empfindlichkeit und Neigung der Produkte zu Etherspaltung nicht unternommen.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Mit dem in diesem Kapitel primär behandelten tppo-Liganden konnten erfolgreich neuartige homoleptische chelatstabilisierte Arylkomplexe der Seltenerdmetalle Scandium, Yttrium, Lutetium und Ytterbium dargestellt werden. Anhand repräsentativer Beispiele $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) und $[\text{Lu}(\text{tppo})_3]$ (**12**) konnte die Molekülstruktur aufgeklärt werden (Abbildung 48). Die isolierten Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur keine Anzeichen von Zersetzung und sind somit unter inerten Bedingungen unbegrenzt lagerbar.

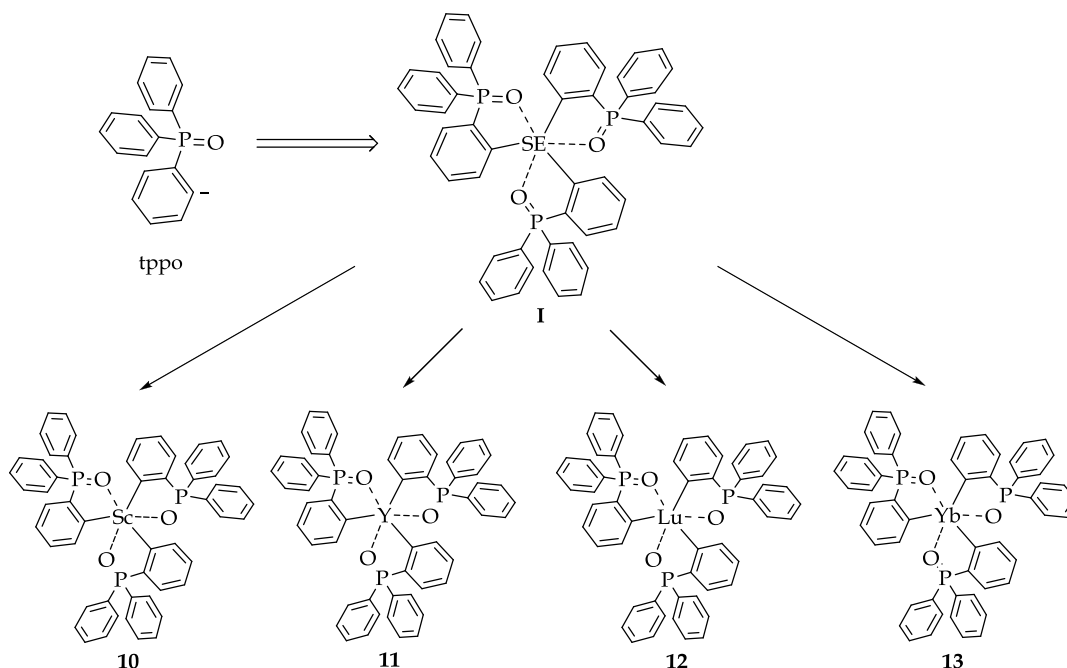
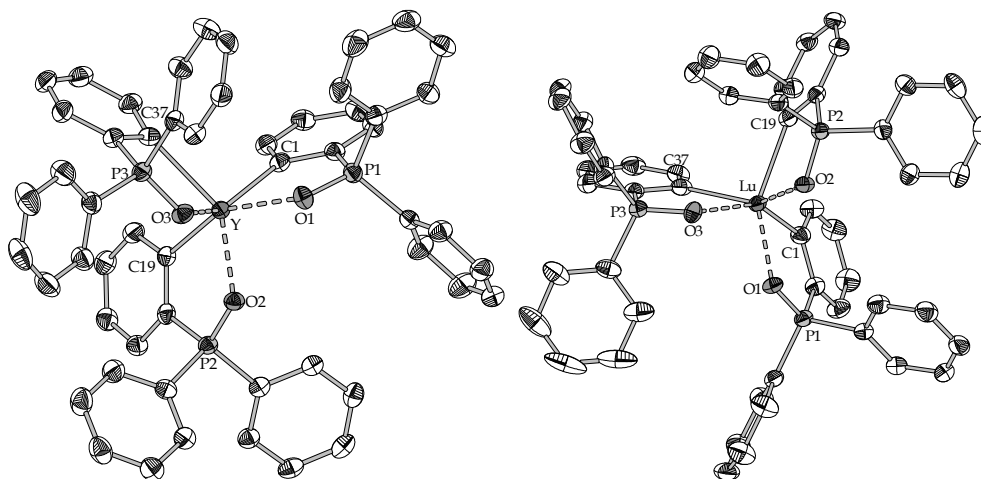


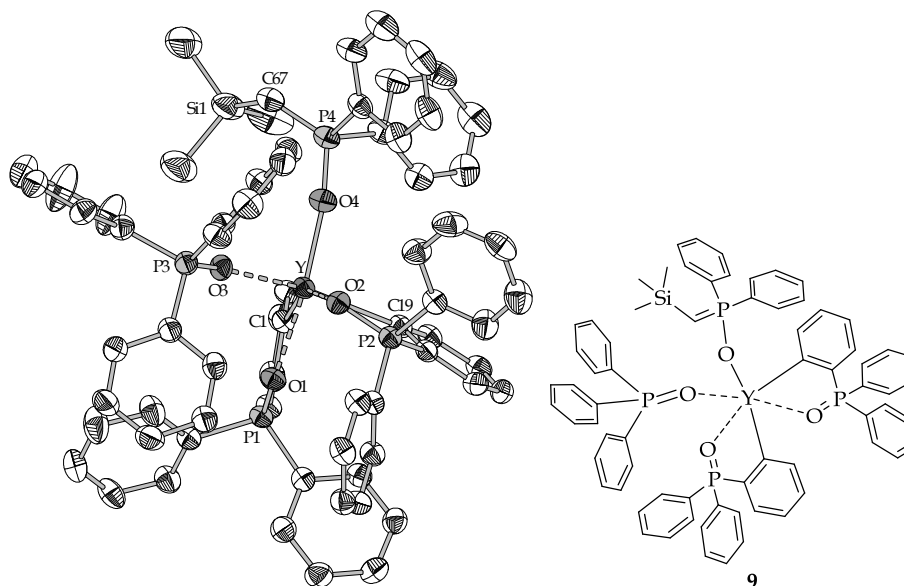
Abbildung 47: Neue homoleptische Seltenerdmetallkomplexe des Typs $[\text{SE}(\text{tppo})_3]$ (SE = Sc, Y, Lu, Yb).

Mit Yttrium als größtem Zentralatom ist die Stabilisierungsfähigkeit dieses Liganden jedoch ausgeschöpft – größere Kationen wie zum Beispiel das des Samariums wurden in Komplexen des Typs **I** nicht mehr toleriert.

Die Syntheseroute der Wahl verläuft frei von Nebenreaktionen in Tetrahydropyran (THP) durch Präkoordination des Triphenylphosphinoxids an das Seltenerdmetallchlorid und einer *in situ* angeschlossenen Deprotonierung mittels Phenyllithium. Nach Abtrennen des Lithiumchlorid liefert die Umkristallisation aus THP NMR- und elementar-analytisch reine Substanzen.


 Abbildung 48: Molekülstrukturen von $[Y(tppo)_3]$ (**11**, links) und $[Lu(tppo)_3]$ (**12**, rechts).

Weitere Syntheserouten zur Darstellung von Verbindungen des Typs **I** wurden ebenfalls intensiv untersucht. Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von drei Äquivalenten $Li(tppo)$ (**6**) mit verschiedenen Seltenerdmetallchlorid-Solvaten (Solv. = thf, dme, thp) verliefen unter allen getesteten Bedingungen unselektiv und unvollständig. Für Alkaneliminierungsreaktionen diente das solvatisierte Yttriumtrialkyl $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ aufgrund seiner attraktiven NMR-spektroskopischen Eigenschaften als Modellsystem. Reaktionen dieses Vorläufers mit drei Äquivalenten des Triphenylphosphinoxids wurden unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Anhand der Molekülstruktur der Verbindung **9** (Abbildung 49) konnten die auftretenden Nebenreaktionen identifiziert und diskutiert werden. Hier sind besonders die Etherspaltung sowie der nukleophile Angriff der Base $R-Li$ auf das Phosphor(V)-Zentrum zu erwähnen.


 Abbildung 49: Molekülstruktur des Nebenproduktes **9**.

Die Einführung eines *ortho*-metallierten Triphenylphosphinsulfid (tpps) als weiterem anionischen Triarylphosphoran-Ligand in die Komplexchemie der Seltenen Erden scheiterte aufgrund der reduktiven Wirkung von Lithiumorganylen auf die Thiophosphoryl-Gruppe. Eine Metallierung konnte hier nicht beobachtet werden.

Des Weiteren wurde die Eignung *ortho*-metallierter Triphenyliminophosphorane für die Synthese stabiler, homoleptischer Komplexe der Seltenerdmetalle untersucht.

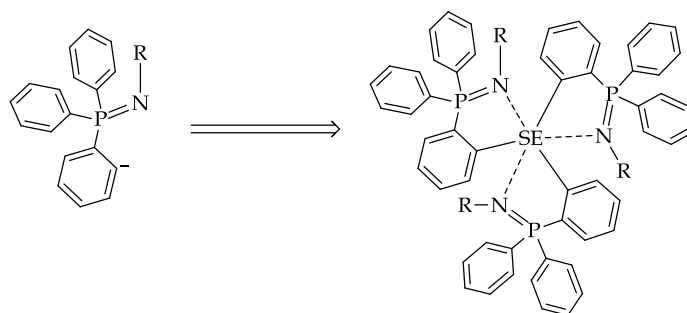


Abbildung 50: Angestrebte Verbindungsklasse homoleptischer, *ortho*-metallierter Triphenyliminophosphoran-Komplexe der Seltenerdmetalle.

Hierzu wurden die neue Verbindung **15** sowie die literaturbekannte Verbindung **I** in Salzeliminierungsreaktionen mit $[\text{SECl}_3(\text{dme})_2]$ ($\text{SE} = \text{Sc}, \text{Y}$) umgesetzt (Abbildung 51). Es konnten zwar NMR-spektroskopische Hinweise auf die Existenz der angestrebten Verbindungen erhalten, jedoch wurde im Zuge dieser Untersuchungen eine sehr geringe thermische Stabilität der Verbindungen festgestellt. Eine Reindarstellung war dem zufolge nicht möglich.

Sowohl die spektroskopisch beobachteten Verbindungen ($\text{SE} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$) gemäß Abbildung 50, als auch die *ortho*-lithiierten Triphenyliminophosphorane weisen eine bemerkenswert hohe Basizität und damit eine hohe Empfindlichkeit gegenüber nur schwach CH-aziden Lösungsmitteln wie THF oder Toluol auf.

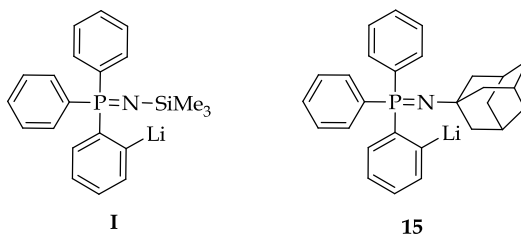


Abbildung 51: Für die Syntheseversuche homoleptischer, *ortho*-metallierter Triphenyliminophosphoran-Komplexe eingesetzte Ligandvorläufer.

Während den Arbeiten zur Darstellung geeigneter *ortho*-lithiiertter Vorläufer für die Synthese von Seltenerdmetall-Komplexen konnten Einkristalle der literaturbekannten Verbindung **16** erhalten werden (vgl. Abbildung 52). Diese stellt

das zweite Beispiel für ein kristallographisch charakterisiertes, *ortho*-lithiiertes Triphenyliminophosphoran dar.

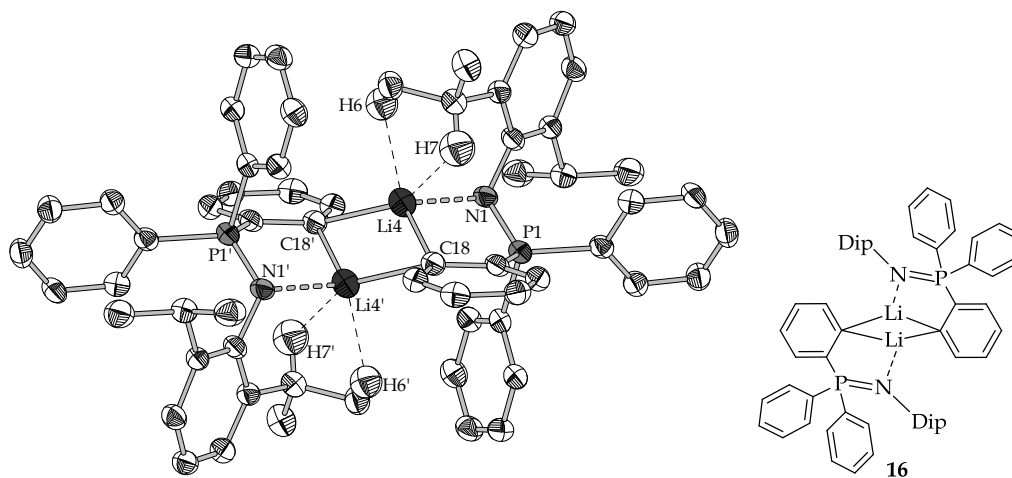


Abbildung 52: Molekülstruktur der Verbindung **16** (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Erfolgreich waren hingegen Salzeliminierungsreaktionen des Li(tppo) (**6**) mit SnCl_2 und ZnCl_2 in Diethylether bei Raumtemperatur. Die homoleptischen Produkte $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) und $[\text{Zn}(\text{tpo})_2]$ (**8**) wurden ebenfalls kristallographisch charakterisiert (Abbildung 53).

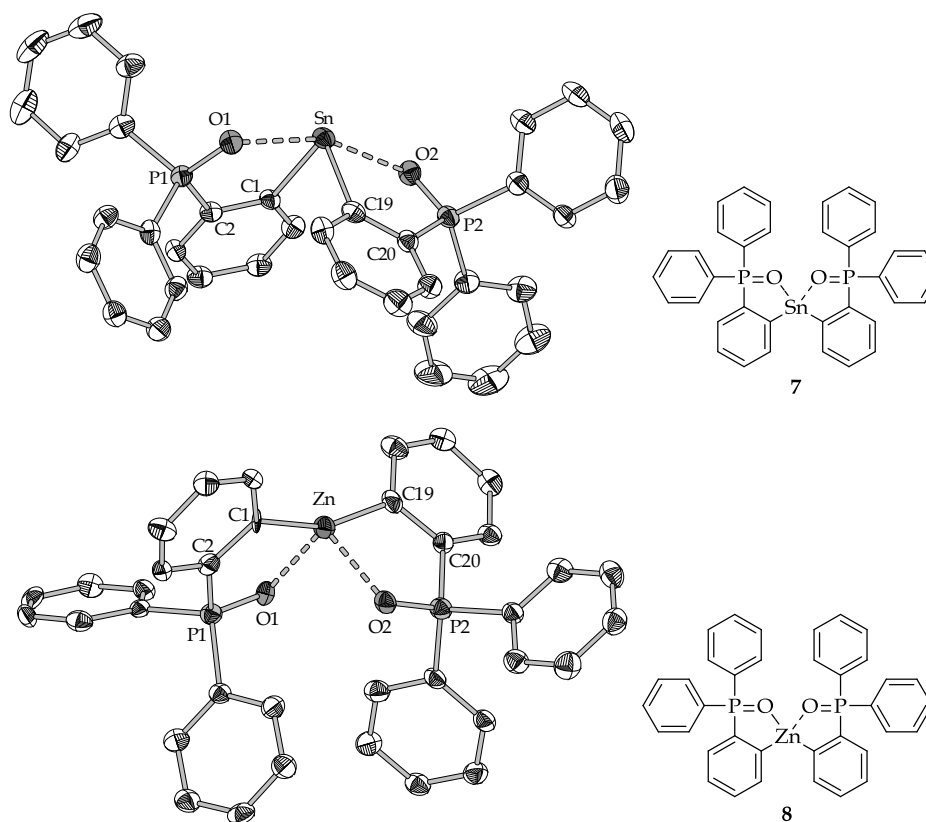


Abbildung 53: Molekülstruktur der Verbindungen $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (**7**, oben) und $[\text{Zn}(\text{tppo})_2]$ (**8**, unten).

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Beschreibung der *allgemeinen präparativen Techniken* sowie der *spektroskopischen und analytischen Methoden* erfolgte in KAPITEL I unter Punkt IV.

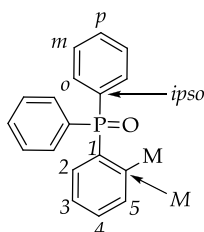


Abbildung 54: der Positionen an den verschiedenen Aromaten (M = Metall).

Synthese literaturbekannter Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert beziehungsweise wie gekauft eingesetzt:

$[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$,⁸³ $[Sm(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$,⁸⁴ Triphenylphosphinsulfid,⁸⁵ d_5 -Phenyllithium;⁸⁶ Die THF-Solvate der Seltenerdmetallchloride ($[ScCl_3(thf)_3]$, $[YCl_3(thf)_3]$, $[LuCl_3(thf)_3]$, $[YbCl_3(thf)_3]$, $[SmCl_3(thf)_2]$ & $[NdCl_3(thf)_2]$) wurden analog der literaturbekannten Protokolle synthetisiert.⁸⁷ Sämtliche Lithiumorganyle wurden von der Fa. CHEMETALL bezogen (Phenyllithium (20%ig in Bu_2O), n -Butyllithium (1.5 M in Hexan), t -Butyllithium (1.5 M in Hexan), $LiCH_2SiMe_3$ (1.0 M in Pentan)). Wasserfreies $SnCl_2$ und $ZnCl_2$ wurden von der Fa. SIGMA-ALDRICH und Triphenylphosphinoxid von der Fa. ACROS ORGANICS bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. $Ad-N_3$,⁸⁸ $Ph_3P=N-Ad$,⁸⁰ $Ph_3P=N-Dip$,²⁸ $o-Li(C_6H_4)Ph_2P=N-Dip$,²⁸ $Ph_3P=N-SiMe_3$,⁸⁹ $o-Li(C_6H_4)Ph_2P=N-SiMe_3$.²⁵

Synthese neuer Verbindungen

$[o-LiC_6H_4(C_6H_5)_2P=O]$ (6): 2.78 g Triphenylphosphinoxid (10 mmol) wurden in 25 mL Diethylether suspendiert und bei 0 °C langsam mit 6.5 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu_2O , 13 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. drei Stunden bei 0 °C gerührt, wobei eine kontinuierliche Farbänderung von anfangs farblos über beigefarben bis hin zu braun zu beobachten war. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit 10 mL Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 2.16 g (76%) eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

1H -NMR (300.1 MHz, $C_6D_6/THF-d_8$): δ = 6.96 – 7.10 (m, 8H, H_o , H_p , H_2 , H_4), 7.72 – 7.78 (m, 5H, H_m , H_3), 8.50 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 4.4 Hz; H_5) ppm.

Eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Substanz war aufgrund der geringen Stabilität in Anwesenheit von THF nicht realisierbar.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$): $\delta = 33.4$ ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{LiOP}$ (284.22 g/mol); *berechnet*: C, 76.07; H, 4.96, *gefunden*: C, 76.13; H, 5.31.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3020(w), 1425(m), 1185(m), 1147(s), 1118(m), 1074(m), 1056(m), 1023(m), 997(m), 747(w), 719(s), 691(s), 627(m), 540(s), 441(s).

$[o\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O})_2]$ (7): 187 mg SnCl_2 (1.0 mmol) wurden in 20 mL Diethylether suspendiert, langsam mit 568 mg $[o\text{-LiC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}]$ (2.0 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich zunehmend gelb und es bildete sich ein farbloser Niederschlag von Lithiumchlorid. Das Lösungsmittel wurde am Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Es wurde über Celite® filtriert, das Lösungsmittel erneut entfernt und das Rohprodukt aus THF bei -30°C umkristallisiert. Es wurden 343 mg (51%) eines hellgelben, kristallinen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.89 - 6.97$ (m, 5H, H_o , H_2), 7.20 - 7.26 (m, 3H, H_p , H_4), 7.51 - 7.92 (m, 5H, H_m , H_3), 8.71 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^3J_{\text{HSn}} = 0.7$ Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 125.4$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_o), 130.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, C_2), 131.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C_4), 131.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 110.2$ Hz, C_{ipso}), 131.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C_p), 132.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C_m), 133.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C_3), 134.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 114.9$ Hz, C_1), 137.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.2$ Hz, C_5), 184.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 26.0$ Hz, C_{Sn}) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 47.0$ (intensive Satelliten mit $^3J_{\text{PSn}} = 77.5$ Hz) ppm.

^{119}Sn -NMR (149.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.0$ (t, $^3J_{\text{SnP}} = 79.2$ Hz) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2\text{Sn}$ (673.26 g/mol); *berechnet*: C, 64.22; H, 4.19; *gefunden*: C, 61.11; H, 4.96.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3050(w), 2963(w), 2856(w), 1483(w), 1453(m), 1260(m), 1193(s), 1134(s), 1118(s), 1089(s), 1078(s), 1065(s), 1024(m), 997(m), 908(w), 798(m), 750(m), 724(s), 691(s), 638(w), 617(w), 536(s), 506(m), 469(m), 446(m).

$[o\text{-Zn}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O})_2]$ (8): 68 mg ZnCl_2 (0.5 mmol) wurden in 10 mL Diethylether suspendiert und bei Raumtemperatur langsam 284 mg $[o\text{-LiC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}]$ (1.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Nachfolgend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut entfernt und das Rohprodukt aus THF bei -30°C umkristallisiert. Es wurden 133 mg (43%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten. Die erhaltenen Kristalle waren zudem für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.03 - 7.09$ (m, 5H, H_o , H_2), 7.16 - 7.23 (m, 3H, H_p , H_4), 7.51 - 7.58 (m, 5H, H_m , H_3), 7.99 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 126.6 (s, br), 128.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.1 Hz, C_o), 131.9 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.5 Hz, C_p), 132.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, C_m), 132.9 (s, br), 134.3 (s, br), 140.1 (s, br) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 30.5 ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2\text{Zn}$ (619.96 g/mol); *berechnet*: C, 69.74; H, 4.55; *gefunden*: C, 64.78; H, 4.80.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3048(w), 1589(w), 1483(w), 1435(m), 1192(m, br), 1117(m), 1070(w), 1026(w), 996(w), 746(w), 719(m), 691(m), 617(w), 537(s), 442(s, br).

[*o*-Sc($\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$) $_3$] (**10**): 184 mg [$\text{ScCl}_3(\text{thf})_3$] (0.5 mmol) wurden zusammen mit 418 mg Triphenylphosphinoxid (1.5 mmol) eingewogen und mit 10 mL THP versetzt. Die Suspension wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung eines grobflockigen Feststoffes, wie er während der Synthese von Verbindung **5** blieb hier aus. Nachfolgend wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ige Lösung in Bu_2O , 1.5 mmol) versetzt und weitere zwei Stunden bei gegebener Temperatur gerührt. Die Suspension färbte sich langsam braun, wobei sich der überwiegende Teil des Feststoffes löste. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt, der erhaltene braune Feststoff in Benzol aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Benzol wurde am Feinvakuum entfernt und das Produkt aus THP bei -30 °C umkristallisiert. Nach Abdekantieren wurde im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 118 mg (27%) eines beigefarbenen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.83 – 7.06 (m, 8H, H_o , H_p , H_2 , H_4), 7.67 – 7.74 (m, 5H, H_m , H_3), 8.24 (d, 1H $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 124.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.4 Hz, C_3), 128.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.1 Hz, C_o), 129.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 4.0 Hz, C_4), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz, C_p), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.4 Hz, C_m), 133.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 97.7 Hz, C_{ipso}), 140.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 24.8 Hz, C_5), 139.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 119.5 Hz, C_1), (C_2 sowie C_{Sc} konnten nicht beobachtet werden) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 43.4 ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{P}_3\text{Y}$ (876.79 g/mol); *berechnet*: C, 73.97; H, 4.83; *gefunden*: C, 72.54; H, 5.37.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3011(br), 1483(w), 1436(s), 1415(w), 1222(w), 1195(w), 1131(s), 1119(s), 1079(s), 1063(s), 1025(m), 998(m), 748(w), 721(s), 692(s), 628(s), 537(s), 463(s), 443(s), 414(s).

[*o*-Y($\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$) $_3$] (**11**): 410 mg [$\text{YCl}_3(\text{thf})_3$] (1.0 mmol) wurden zusammen mit 835 mg Triphenylphosphinoxid (3.0 mmol) eingewogen und mit 15 mL THP versetzt. Die Suspension wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich aus den eingangs feinkristallinen Substanzen ein grobflockiger Feststoff bildete. Nachfolgend wurde auf 0 °C gekühlt und mit 1.5 mL PhLi-Lösung (20%ige

Lösung in Bu₂O, 3.0 mmol) versetzt und für weitere zwei Stunden bei gegebener Temperatur gerührt. Die Suspension färbte sich zunehmend braun, wobei sich der überwiegende Teil des Feststoffes löste. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt und der erhaltene braune Feststoff mit Benzol aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und mit 10 mL Pentan versetzt, wobei aus der dunkelbraunen Lösung ein beigefarbener Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde für 20 Minuten gerührt und nachfolgend filtriert. Der Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 497 mg (54%) eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.81 – 6.86 (m, 5H, H_o, H₂), 7.27 – 7.33 (m, 3H, H_p, H₄), 7.63 – 7.69 (m, 5H, H_m, H₃), 8.69 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 124.1 (d, ³J_{CP} = 14.4 Hz, C₃), 128.2 (d, ²J_{CP} = 11.8 Hz, C_o), 131.1 (d, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz, C_p), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.6 Hz, C₄), 132.6 (d, ³J_{CP} = 10.3 Hz, C_m), 133.0 (d, ²J_{CP} = 29.3 Hz, C₂), 134.8 (s, br), 140.1 (d, ¹J_{CP} = 95.0 Hz, C_{ipso}), 141.3 (s, br) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 42.0 (d, ²J_{YP} = 9.2 Hz) ppm.

Elementaranalyse C₅₄H₄₂O₃P₃Y (920.74 g/mol); *berechnet*: C, 70.44; H, 4.60; *gefunden*: C, 67.22; H, 5.98.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3024(w, br), 2936(w, br), 2844(w, br), 1483(w), 1435(m), 1194(w), 1131(w), 1118(m), 1080(m), 1063(w), 1047(w), 1025(w), 997(w), 871(w), 747(w), 720(m), 691(m), 627(w), 537(s), 460(m), 449(m).

[*o*-Lu(C₆H₄(C₆H₅)₂P=O)₃] (**12**): 249 mg [LuCl₃(thf)₃] (0.5 mmol) wurden zusammen mit 418 mg Triphenylphosphinoxid (1.5 mmol) eingewogen und mit 10 mL THP versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, wobei sich aus den eingangs feinkristallinen Substanzen ein grobflockiger Feststoff bildete. Nachfolgend wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ige Lösung in Bu₂O, 1.5 mmol) versetzt und weitere zwei Stunden bei gegebener Temperatur gerührt. Die Suspension färbte sich zunehmend braun, wobei sich der überwiegende Teil des Feststoffes löste. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt und der erhaltene braune Feststoff in Benzol aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Benzol wurde entfernt und das Produkt aus THP bei -30 °C umkristallisiert. Nach Abdekantieren wurde im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 90 mg (18%) eines beigefarbenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.81 – 6.87 (m, 5H, H_o, H₂), 7.30 – 7.35 (m, 3H, H_p, H₄), 7.65 – 7.71 (m, 5H, H_m, H₃), 8.61 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 124.6 (d, ³J_{CP} = 14.5 Hz, C₃), 128.3 (d, ²J_{CP} = 11.5 Hz, C_o), 128.8 (s, C₂), 129.2 (d, ⁴J_{CP} = 4.2 Hz, C₄), 131.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.5 Hz, C_p), 132.6 (d, ³J_{CP} = 10.4 Hz, C_m), 133.7 (d, ¹J_{CP} = 97.9 Hz, C_{ipso}), 141.5 (d, ³J_{CP} = 25.5 Hz, C₅), 141.0 (d, ¹J_{CP} = 119.2 Hz, C₁), 206.9 (d, ²J_{CP} = 40.4 Hz, C_{Lu}) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 44.5 ppm.

Elementaranalyse $C_{54}H_{42}O_3P_3Lu$ (1006.80 g/mol); *berechnet*: C, 64.42; H, 4.20; *gefunden*: C, 63.77; H, 4.55.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3011(w, br), 1483(w), 1436(m), 1415(w), 1222(w), 1195(w), 1131(m), 1119(m), 1079(m), 1063(m), 1025(w), 998(w), 748(w), 721(m), 692(m), 628(w), 537(s), 463(m), 443(m), 414(m).

$[o-Yb(C_6H_4(C_6H_5)_2P=O)_3]$ (**13**): 248 mg $[YbCl_3(thf)_3]$ (0.5 mmol) wurden zusammen mit 418 mg Triphenylphosphinoxid (1.5 mmol) eingewogen und mit 10 mL THP versetzt. Die Suspension wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich aus den eingangs feinkristallinen Substanzen ein grobflockiger Feststoff bildete. Nachfolgend wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ige Lösung in Bu_2O , 1.5 mmol) versetzt und für weitere zwei Stunden bei gegebener Temperatur gerührt. Die Suspension färbte sich zunehmend braun, wobei sich der überwiegende Teil des Feststoffes löste. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt, der erhaltene braune Feststoff in Benzol aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Benzol wurde entfernt und das Produkt aus THP bei -30 °C umkristallisiert. Nach Abdekantieren wurde im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 126 mg (25%) eines beige-braunen Feststoffes erhalten.

Eine NMR-spektroskopische Analyse ist aufgrund des ausgeprägten Paramagnetismus nicht möglich.

Elementaranalyse $C_{54}H_{42}O_3P_3Yb$ (1004.87 g/mol); *berechnet*: C, 64.54; H, 4.21; *gefunden*: C, 63.82; H, 4.62.

IR-Spektroskopie (ν/cm^{-1}): 3025(w, br), 2926(w, br), 2844(w, br), 1483(w), 1435(m), 1194(w), 1131(w), 1117(m), 1082(m), 1063(w), 1047(w), 1025(w), 997(w), 871(w), 747(w), 720(m), 690(m), 627(w), 537(s), 460(m), 446(m).

Partielle Deuterierung von Triphenylphosphinoxid: 278 mg Triphenylphosphinoxid (1.0 mmol) wurden in 10 mL Diethylether suspendiert und bei 0 °C langsam mit einer Lösung von 116 mg d_5 -PhLi (1.3 mmol) in 5 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für ca. drei Stunden bei gleicher Temperatur gerührt, wobei eine kontinuierliche Farbänderung von anfangs farblos über beigefarben bis hin zu braun zu beobachten war. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde durch langsame Zugabe von wässriger ges. Ammoniumchlorid gequencht. Die dunkelbraune Suspension entfärbte sich dabei vollständig. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit zweimal 10 mL Diethylether gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus gesättigter toluolischer Lösung wurden 197 mg (71%) eines feinkristallinen Pulvers erhalten.

Die NMR-Spektren zeigten lediglich die Signale des Triphenylphosphinoxids.

MS(EI): m/z = 283.12 ($(C_6D_5)(C_6H_5)_2P=O$), 82.07 ($C_6D_5^*$), 77.04 ($C_6H_5^*$).

Syntheseversuch von $[o\text{-Y}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{S})_3]$: 206 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.5 mmol) wurden gemeinsam mit 442 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$ (1.5 mmol) eingewogen und in 15 mL THP suspendiert. Die eingangs farblose Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu_2O , 1.5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der Umsatz in regelmäßigen Abständen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachtet. Ein Umsatz zu einer yttriumhaltigen Spezies wurde nicht beobachtet, jedoch die Rückbildung von Triphenylphosphin. Nach zwei Tagen wurde die Reaktion daraufhin abgebrochen.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THP): $\delta = -4.5$ (s, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, 27%), 43.0 (s, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$, 73%) ppm.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N-Ad}$ (**14**): 6.00 g Adamantylazid (33.9 mmol) wurden zusammen mit 8.88 g Triphenylphosphin (33.9 mmol) in 60 mL Toluol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Nach ungefähr fünf Stunden wurde keine Stickstoffentwicklung mehr beobachtet. Daraufhin wurde die farblose Lösung auf Raumtemperatur gebracht und für weitere zwölf Stunden gerührt. Nachfolgend wurde das Lösungsmittel bis auf ~10 mL am Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL Hexan versetzt. Nach kurzer Behandlung der Lösung mit Ultraschall kristallisierte Verbindung **8** in farblosen, feinen Nadeln aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Auf diesem Wege wurden 12.7 g (91%) der Verbindung **14** isoliert.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.58 - 1.68$ (m, 6H, H_{Ad}), 2.03 (s, br, 9H, H_{Ad}), 7.06 (s, br, 9H, H_{Ar}), 7.87 – 7.92 (m, 6H, H_{Ar}) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.3$ ppm.

$o\text{-LiC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{N-Ad}$ (**15**): Eine Lösung von 3.50 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N-Ad}$ (8.5 mmol) in 100 mL Diethylether wurden bei Raumtemperatur langsam mit 4.8 mL *n*-Butyllithium (11.9 mmol, 2.5 M in Hexan) versetzt 24 Stunden lang gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die Lösung am Feinvakuum auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengt, mit 30 mL Hexan versetzt und Verbindung **15** bei -30 °C über Nacht auskristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1.9 g (53%) der Verbindung **15** isoliert.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.45 - 1.52$ (m, 6H, H_{Ad}), 1.76 (s, br, 6H, H_{Ad}), 1.85 (s, br, 3H, H_{Ad}), 6.77 – 6.83 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02 – 7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 7.11 – 7.18 (m, 6H, H_{Ar}), 7.89 – 7.93 (m, 4H, H_{Ar}), 8.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H_5) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.9$ ppm.

V. LITERATUR

1. Wittig, G.; Schöllkopf, U. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, (9), 1318-1330.
2. Mitsunobu, O.; Yamada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, (10), 2380-2382; Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646; Appel, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, (12), 801-811.
3. Pommer, H. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, (7), 437-443.
4. Reif, W.; Grassner, H. *Chem. Ing. Tech.* **1973**, *45*, (9-10), 646-652.
5. Cai, S.-F.; Wang, L.-S.; Hu, F.-H. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, (8), 2235-2238; Das, P.; Bora, U.; Tairai, A.; Sharma, C. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, (11), 1479-1482; Davis, M. F.; Levason, W.; Paterson, J.; Reid, G.; Webster, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, (5), 802-811; Hill, M. S.; Mahon, M. F.; Robinson, T. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, (14), 2498-2500; Kostin, G.; Borodin, A.; Emelyanov, V.; Naumov, D.; Virovets, A.; Rohmer, M. M.; Varnek, A. *J. Mol. Struct.* **2007**, *837*, (1-3), 63-71; Li, L.; Wang, Z.; Song, X.; Sun, S. *Spectrochim. Acta A* **2009**, *72*, (4), 816-818; Li, L.; Wang, Z.-P.; Tian, G.-R.; Song, X.-Y.; Sun, S.-X. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, (6), 1202-1205; Petz, W.; Öxler, F.; Ronge, R.; Neumüller, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, (8), 1415-1420; Skarzynska, A.; Siczek, M. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, (15), 5245-5251.
6. Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, (7), 1922-1930.
7. Chesnut, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, (21), 4307-4313.
8. Gholivand, K.; Mahzouni, H.; Esrafil, M. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, (5), 539-550.
9. Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, (5), 1339-1374.
10. Rozen, A. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1990**, *143*, (2), 337-355; Cecille, L.; Casarci, M.; Pietrelli, L., *New Separation Chemistry - Techniques for Radioactive Waste and other Specific Applications*. Elsevier Applied Science: London, **1991**; Berny, F.; Muzet, N.; Troxler, L.; Dedieu, A.; Wipff, G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, (6), 1244-1252; Bhilare, N. G.; Shinde, V. M. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, (1), 122-124.
11. Boehme, C.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, (30), 6023-6029.
12. Legin, A. V.; Babain, V. A.; Kirsanov, D. O.; Mednova, O. V. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *131*, (1), 29-36.
13. Matlack, A. S. EP19890123795 **1990**.
14. Schaub, B.; Jenny, T.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, (37), 4097-4100.
15. Weichmann, H.; Schmoll, C. *Z. Chem.* **1984**, *24*, (10), 390-391; Abicht, H. P.; Weichmann, H. *Z. Chem.* **1988**, *28*, (2), 69-70.
16. Hartung, H.; Petrick, D.; Schmoll, C.; Weichmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *550*, (7), 140-148.
17. Depree, G. J.; Childerhouse, N. D.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, (1-2), 143-151; Depree, G. J.; Main, L.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, (1-2), 281-291.
18. Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Ke, M.; Willis, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3537-3545; Farrer, N. J.; McDonald, R.; Piga, T.; McIndoe, J. S. *Polyhedron* **2010**, *29*, (1), 254-261.
19. Bennett, M. A.; Contel, M.; Hockless, D. C. R.; Welling, L. L.; Willis, A. C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, (4), 844-855.
20. Castillo, I.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2000**, *19*, (23), 4733-4739.
21. Schmidbaur, H.; Wolfsberger, W. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, (3), 1016-1022; Schmidbaur, H.; Wolfsberger, W. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, (1), 188-190.
22. Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertermann, R.; Pandey, S. K.; Rocha, J.; Stalke, D. *Organometallics* **2000**, *19*, (19), 3890-3894.
23. Wingerter, S.; Pfeiffer, M.; Stey, T.; Bolboacă, M.; Kiefer, W.; Chandrasekhar, V.; Stalke, D. *Organometallics* **2001**, *20*, (13), 2730-2735.
24. Wei, P.; Chan, K. T. K.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2003**, (19), 3804-3810.
25. Steiner, A.; Stalke, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, (16), 1752-1755.
26. Boubekeur, L.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Demange, M.; Auffrant, A.; Le Floch, P. *Organometallics* **2006**, *25*, (12), 3091-3094.
27. Aguilar, D.; Contel, M.; Navarro, R.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **2007**, *26*, (18), 4604-4611.
28. Chan, K. T. K.; Spencer, L. P.; Masuda, J. D.; McCahill, J. S. J.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 381-390.
29. Bielsa, R.; Larrea, A.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, (9), 1724-1736.

30. White, B. C.; Harrison, D.; Henderson, W.; Nicholson, B. K.; Andy Hor, T. S. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, (11), 2387-2393.
31. Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertrand, G.; Stalke, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, (1), 173-178.
32. Kilpin, K. J.; Henderson, W.; Nicholson, B. K. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, (10), 3669-3676; Kilpin, K. J.; Henderson, W.; Nicholson, B. K. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, (14), 5080-5084.
33. Aguilar, D.; Bielsa, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **2011**, 30, (3), 642-648.
34. Denu, J. M.; Lohse, D. L.; Vijayalakshmi, J.; Saper, M. A.; Dixon, J. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, 93, 2493-2498; Perreault, D. M.; Anslyn, E. V. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 470-490; Oivanen, M.; Kuusela, S.; Lönnberg, H. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 961-990; Omakor, J. E.; Onyido, I.; van Loon, G. W.; Buncel, E. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 324-330; Skordalakes, E.; Dodson, G. G.; St Clair-Green, D.; Goodwin, C. A.; Scully, M. F.; Hudson, H. R.; Kakkar, V. V.; Deadman, J. J. *J. Mol. Biol.* **2001**, 311, (3), 549-555.
35. Asubiojo, O. I.; Brauman, J. I.; Levin, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, (23), 7707-7708; Yliniemela, A.; Uchimaru, T.; Tanabe, K.; Taira, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (7), 3032-3033; Hanes, R. E.; Anslyn, E. V.; Dalby, K. N. *Org. Lett.* **2002**, 4, (2), 201-203; Lahiri, S. D.; Zhang, G.; Dunaway-Mariano, D.; Allen, K. N. *Science* **2003**, 299, 2067-2071.
36. Eymery, F.; Iorga, B.; Savignac, P. *Tetrahedron* **1999**, 55, (46), 13109-13150.
37. van Bochove, M. A.; Swart, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (33), 10738-10744.
38. Engel, R.; Cohen, J. L., *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*. CRC Press LLC: London New York Washington, D.C., **2004**; Vol. 2.
39. Gilman, H.; Brown, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, (5), 824-826.
40. Wittig, G.; Rieber, M. *Ann. Chem.* **1949**, 562, (3), 187-192.
41. Cox, J. R.; Ramsay, O. B. *Chem. Rev.* **1964**, 64, (4), 317-352.
42. Seyferth, D.; Welch, D. E.; Heeren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, (5), 642-643.
43. Seyferth, D.; Welch, D. E. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, (1), 1-7.
44. Seyferth, D.; Welch, D. E.; Heeren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, (6), 1100-1105.
45. Henschke, J. P.; Zanolli-Gerosa, A.; Moran, P.; Harrison, P.; Mullen, B.; Casy, G.; Lennon, I. C. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, (23), 4379-4383.
46. Horner, L.; Hoffmann, H.; Wippel, H. G.; Klahre, G. *Chem. Ber.* **1959**, 92, (10), 2499-2505.
47. Thomas, O., *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2008**.
48. Petrov, A. R., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2008**.
49. Petrov, A. R.; Thomas, O.; Harms, K.; Rufanov, K. A.; Sundermeyer, J. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, (25-26), 2738-2746.
50. Desponds, O.; Huynh, C.; Schlosser, M. *Synthesis* **1998**, 1998, (07), 983-985.
51. Alcock, N. W.; Brown, J. M.; Pearson, M.; Woodward, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, (1), 17-20.
52. Breitmaier, E.; Jung, G.; Voelter, W.; Pohl, L. *Tetrahedron* **1973**, 29, (16), 2485-2489.
53. Fluck, E.; Heumann, K. G., *Periodensystem der Elemente*. Wiley-VCH: Weinheim, **2002**; Vol. 3.
54. Hollemann, A. F.; Wieberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, **1995**; Vol. 101.
55. Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, (12), 902-906; Adcock, W.; Krstic, A. R. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, 35, (10), 663-670.
56. Wingerter, S.; Gornitzka, H.; Bertermann, R.; Pandey, S. K.; Rocha, J.; Stalke, D. *Organometallics* **2000**, 19, (19), 3890-3894.
57. Jastrzebski, J.; van der Schaaf, P. A.; Boersma, J.; van Koten, G.; Heijdenrijk, D.; Goubitz, K.; de Ridder, D. J. A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, (1-2), 55-68.
58. Angermund, K.; Jonas, K.; Krüger, C.; Latten, J. L.; Tsay, Y.-H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, (1), 17-25.
59. Gruetzmacher, H.; Pritzkow, H.; Edelman, F. T. *Organometallics* **1991**, 10, (1), 23-25; Weidenbruch, M.; Schlaefke, J.; Schäfer, A.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Marsmann, H. *Angew. Chem.* **1994**, 106, (18), 1938-1939; Drost, C.; B. Hitchcock, P.; F. Lappert, M.; J.-M. Pierssens, L. *Chem. Commun.* **1997**, (12), 1141-1142; Simons, R. S.; Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **1997**, 16, (9), 1920-1925.
60. Williamson, R. L.; Hall, M. B. *Organometallics* **1986**, 5, (10), 2142-2143.
61. Walsh, A.; Watson, G. W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (40), 18868-18875.
62. Markies, P. R.; Schat, G.; Akkerman, O. S.; Bickelhaupt, F.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Organometallics* **1990**, 9, (8), 2243-2247.

63. Markies, P. R.; Schat, G.; Akkerman, O. S.; Bickelhaupt, F.; Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, (1), 1-13.
64. Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (48), 18790-18794.
65. Day, V. W.; Campbell, D. H.; Michejda, C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, (4), 118-119; Weidenbruch, M.; Herrndorf, M.; Schäfer, A.; Pohl, S.; Saak, W. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, (2), 139-145; Brooker, S.; Bertel, N.; Stalke, D.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W.; Sheldrick, G. M.; Edelmann, F. T. *Organometallics* **1992**, 11, (1), 192-195.
66. Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Reyes, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, (21), 2832-2838.
67. Hill, N. J.; Levason, W.; Popham, M. C.; Reid, G.; Webster, M. *Polyhedron* **2002**, 21, (4), 445-455.
68. Wong, W.-K.; Guan, J.; Shen, Q.; Zhang, L.; Lin, Y.; Wong, W.-T. *Polyhedron* **1995**, 14, (2), 277-283.
69. Korth, K., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **1999**.
70. Tutaß, A.; Göldner, M.; Hückstädt, H.; Cornelissen, U.; Homborg, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, (10), 2323-2336.
71. Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *Dalton Trans.* **2004**, (16), 2387-2393.
72. Lu, E.; Li, Y.; Chen, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, (25), 4469-4471.
73. Troxler, L.; Dedieu, A.; Hutschka, F.; Wipff, G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, 431, (1-2), 151-163.
74. Gorenstein, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, (4), 898-900; Verkade, J. G.; Quin, L. D., *Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis*. Wiley-VCH: Weinheim, **1987**; Lindner, E.; Fawzi, R.; Mayer, H. A.; Eichele, K.; Hiller, W. *Organometallics* **1992**, 11, (3), 1033-1043; Gholivand, K.; Pourayoubi, M.; Shariatnia, Z. *Polyhedron* **2007**, 26, (4), 837-844.
75. Wayda, A. L.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Organometallics* **1984**, 3, (6), 939-941.
76. Booi, M.; Kiers, N. H.; Heeres, H. J.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, (1-2), 79-86; Petrov, A. R.; Rufanov, K. A.; Harms, K.; Sundermeyer, J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, (7-8), 1212-1218.
77. Bochkarev, L.; Zheleznova, T.; Safronova, A.; Drozdov, M.; Zhil'tsov, S.; Zakharov, L.; Fukin, G.; Khorshev, S. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, (1), 165-168.
78. Claydon, J., *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*. Elsevier Science Ltd.: Oxford, **2002**.
79. Rappoport, Z., *The chemistry of organolithium compounds*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, **2004**.
80. Zimmer, H.; Jayawant, M.; Gutsch, P. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, (8), 2826-2828; Chong, A. O.; Oshima, K.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, (10), 3420-3426.
81. Scherer, W.; Sirsch, P.; Grosche, M.; Spiegler, M.; Mason, S. A.; Gardiner, M. G. *Chem. Commun.* **2001**, (20), 2072-2073.
82. Reuter, H., *Bachelorarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2010**.
83. Lappert, M. F.; Pearce, R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, (4), 126-126.
84. Schumann, H.; Freckmann, D. M. M.; Dechert, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, (11), 2422-2426.
85. Woollins, J. D., *Inorganic Experiments*. 3 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
86. Tanko, J. M.; Drumright, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, (5), 1844-1854.
87. Willey, G. R.; Woodman, T. J.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1997**, 16, (19), 3385-3393; Baisch, U.; Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Conti, R.; Labella, L.; Marchetti, F.; Quadrelli, E. A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, (5), 1538-1548.
88. Prakash, G. K. S.; Stephenson, M. A.; Shih, J. G.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, (16), 3215-3217.
89. Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guérin, F.; Courtenay, S.; Kickham, J.; Hollink, E.; Beddie, C.; Hoskin, A.; Graham, T.; Wei, P.; Spence, R. E. v. H.; Xu, W.; Koch, L.; Gao, X.; Harrison, D. G. *Organometallics* **2003**, 22, (9), 1937-1947.

KAPITEL III:

CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN TRIPHENYLMETHYLIDENPHOSPHORANS

I. EINLEITUNG	101
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	104
III. ZUSAMMENFASSUNG	122
IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....	125
Synthese literaturbekannter Verbindungen	125
Synthese neuer Verbindungen.....	125
[<i>o</i> -Y(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=CH ₂) ₃] (22)	125
[<i>o</i> -Sc(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=CH ₂) ₃] (20)	126
[<i>o</i> -Lu(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=CH ₂) ₃] (21)	127
[<i>o</i> -Dy(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=CH ₂) ₃] (23)	127
[<i>o</i> -Gd(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=CH ₂) ₃] (24)	127
[<i>o</i> -Sm(C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=CH ₂) ₃] (25)	128
Syntheseversuch von Verbindung 22 ausgehend von [(C ₆ H ₅) ₃ P-CH ₃]Cl (A)	128
Syntheseversuch von Verbindung 22 ausgehend von [(C ₆ H ₅) ₃ P-CH ₃]Cl (B)	128
V. LITERATUR.....	130

I. EINLEITUNG

Phosphorylide als Phosphan-stabilisierte Carbene repräsentieren die wohl älteste und am besten untersuchte Klasse von Carbenverbindungen.¹ Die hervorstechende Fähigkeit einiger Elemente der 3. Periode (Si, P, S) benachbarte Carbanionen besonders gut zu stabilisieren wurde bereits ausgiebig diskutiert.^{2,3} Diese Eigenschaft resultiert aus der günstigen Lage des heteroatomlokalisierten LUMOs wodurch das Carbanion in der Lage ist, seine Elektronendichte im Sinne einer negativen Hyperkonjugation zu delokalisieren und zu stabilisieren.⁴ Die Bindungssituation zwischen Phosphor und Kohlenstoff in diesen Verbindungen lässt sich einerseits als Ylen formulieren, was eine $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Rückbindung des Kohlenstoffes zum dem Phosphoratom impliziert, aber auch eine Verletzung der Oktettregel beinhaltet. Zum Anderen lässt sich die zwitterionische Ylidstruktur als Modell heranziehen, die laut neueren theoretischen Studien sowie physikochemischen Messungen den überwiegenden Teil des Grundzustandes ausmacht.⁵ Die $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkungen haben hingegen keinen signifikanten Anteil an der Bindungssituation.³⁻⁶

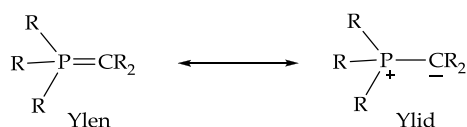
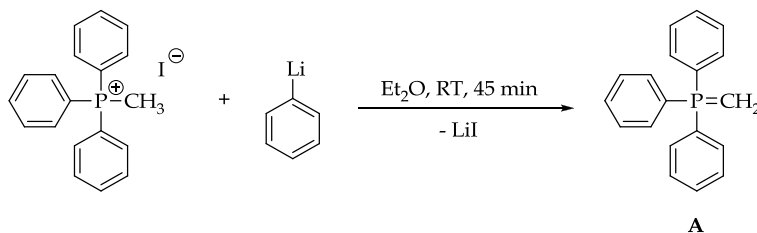


Abbildung 1: Die Ylid bzw. Ylen Struktur am Beispiel eines P-Ylids.

Eines der vermutlich prominentesten Phosphorylide, das Triphenylmethylenphosphoran ist die Stammverbindung der Klasse der WITTIG-Ylide, benannt nach GEORG WITTIG, der 1953 das enorme synthetische Potential dieser Substanzklasse in der Carbonyl-Olefinierung entdeckte.⁷ Aus der Reaktion des Triphenylmethylenphosphorans mit Benzophenon traten in seinen Versuchen die Produkte Triphenylphosphinoxid und 1,1-Diphenylethylen hervor – der Grundstein für eine neue Klasse von Olefinierungsreaktionen. Diese erreichten innerhalb von 20 Jahren Anwendung in großtechnischen Prozessen wie der Vitamin A-Synthese.⁸ Für diese Leistung wurde ihm 1979 der Nobelpreis verliehen. Die von WITTIG gewählte Synthese des P-Ylids **A** verläuft über die Deprotonierung des Triphenylmethylphosphoniumiodids mit Phenyllithium (vgl. Abbildung 2).⁷

Abbildung 2: Synthese des Triphenylmethylenphosphorans nach WITTIG.⁷

Als geeignete Basen haben sich aber auch $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$,⁹ $\text{KO}t\text{Bu}$,¹⁰ NaH ,¹¹ NaNH_2 ,¹² $\text{NaOC}(\text{Et})\text{Me}_2$ ¹³ und *n*-Butyllithium erwiesen.¹⁴ Neben dem Einsatz als Olefinierungsreagenz konnte sich das Triphenylmethylidenphosphoran durch den LEWIS-basischen Charakter der Methylengruppe auch in der Organometallchemie sowohl von Hauptgruppen-, als auch von Übergangsmetallen als Donorligand etablieren.^{1,15} Auch an den LEWIS-aziden Metallen der Seltenen Erden wurde das P-Ylid **A** erfolgreich als neutraler Donorligand eingeführt. Die Verbindungen $[\text{Cp}_3\text{Lu}-\text{CH}_2=\text{PPh}_3]$ und $[\text{Cp}_2\text{Lu}-\text{CH}_2=\text{PPh}_3]\text{Cl}$ wurden Anfang der 80er Jahre von SCHUMANN *et al.* beschrieben.^{16,17,18}

Die Metallierung des Triphenylmethylidenphosphorans mit Lithiumorganyleen sorgte allerdings Anfang der 80er Jahre zunächst für eine kontroverse Diskussion zwischen COREY und SCHLOSSER.^{19,20} Während COREY den Standpunkt vertrat Reaktionen des Triphenylmethylidenphosphorans mit *tert*-Butyllithium mündeten in einer *α*-Lithiierung des Substrates, führten diese Reaktionen nach Ergebnissen von SCHLOSSER zu dem *ortho*-lithiierten Produkt. Für lückenlose Aufklärung konnte schließlich im eigenen Arbeitskreis durch die Arbeiten von K. KORTH gesorgt werden.^{21,22} Die Umsetzung des Phosphorans **A** mit *tert*-Butyllithium in THF-*d*₈ bei -78 °C liefert direkt und ausschließlich das *ortho*-metallierte Produkt wie durch NMR-spektroskopische Analyse gezeigt werden konnte.

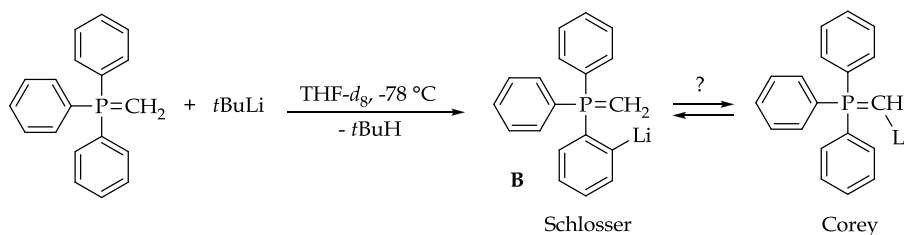


Abbildung 3: Synthese des *ortho*-lithiierten Triphenylmethylidenphosphorans **B** nach KORTH.^{21,22}

Zudem konnte der metallierten Verbindung **B** eine sehr geringe thermische Stabilität attestiert werden – bei Temperaturen oberhalb von -15 °C setzte eine rasche Zersetzung ein. Der intramolekularen Addition des Singulett-Carbens **B'** an einen benachbarten Phenylring folgt die Eliminierung von Benzol und führt zu Verbindung **C**.^{20,21}

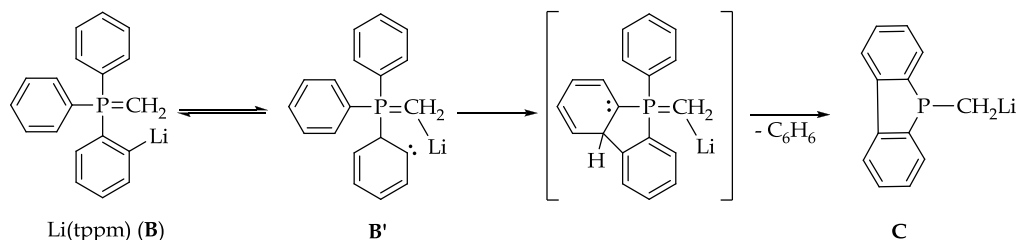


Abbildung 4: Zersetzungsreaktion des *ortho*-lithiierten Triphenylmethylidenphosphorans.²¹

Metalle der Seltenen Erden wurden mit dem anionischen tppm-Liganden (vgl. Abbildung 4) nur in wenigen Fällen kombiniert. Eine Stabilisierung dieser

Verbindungen wurde stets durch Cyclopentadienyl-Liganden oder deren permethylierten Derivate erreicht. Der erste Vertreter wurde 1984 von Watson mit der Verbindung **D** publiziert.²³ Kurze Zeit später folgte die Verbindung **E** durch Arbeiten von SCHUMANN *et al.*¹⁶ Mit dem Komplex **F** erschien 1993 erstmalig eine auch strukturell charakterisierte Verbindung dieser Klasse.²⁴

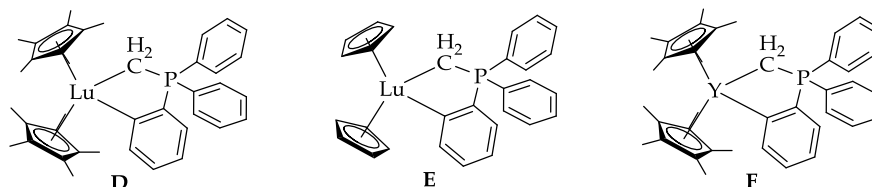


Abbildung 5: Bekannte Verbindungen der Seltenen Erden des tppm-Liganden.^{16,23,24}

Auch mit anderen Übergangsmetallen sind nur wenige Verbindungen mit der *ortho*-metallierten Variante des P-Ylids **A** bekannt. Bis auf Verbindung **G**,²⁵ die das neutrale TPPM in Form eines chelatisierenden Aren-Liganden enthält, ist in den Verbindungen **H** - **M** stets ein anionischer, *ortho*-metallierter tppm-Ligand zu finden.²⁶⁻³¹ Die Verbindungen **H**, **J** und **L** wurden durch Deprotonierung des Triphenylmethylidenphosphorans durch Amin- beziehungsweise Aryleliminierung erzeugt.^{28,30} Die Verbindungen **I** und **K** bildeten sich hingegen durch die Umlagerung eines Triphenylphosphin-Liganden zu einem metallgebundenen Carben.^{26,29} Das so gebildete P-Ylid wurde schließlich durch intramolekulare oxidative Addition des Metallzentrums *ortho*-metalliert.

Die Synthese des Tantalkomplexes **M** wurde über die Umsetzung des $[(\text{NHtBu})(\text{NtBu})\text{TaCl}_2(\text{py})_2]$ mit vier Äquivalenten des Phosphorans **A** durch Eliminierung von zwei Äquivalenten des entsprechenden Phosphoniumchlorids erzeugt.³¹ Mit den Verbindungen **H**, **I** und **K** konnten erste Einblicke in die Festkörperstruktur von Verbindungen des cyclometallierten Triphenylmethylidenphosphorans erhalten werden.

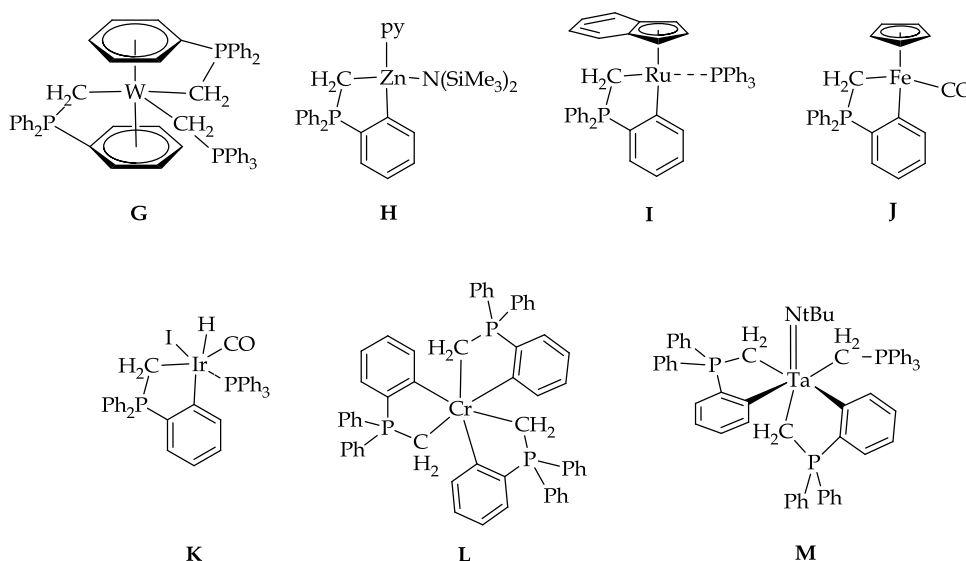


Abbildung 6: Weitere literaturbekannte Verbindungen des tppm-Liganden (**G**,²⁵ **H**,²⁸ **I**,²⁹ **J**,²⁷ **K**,²⁶ **L**,³⁰ **M**³¹).

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aufgrund der thermischen Labilität der Verbindung **B** (Abbildung 3) konnte bei der Synthese homoleptischer Seltenerdmetallkomplexe auf Basis dieses Liganden nicht auf das *ortho*-lithiierte Triphenylmethylidenphosphoran zurückgegriffen werden. Schon in KAPITEL II konnte aber gezeigt werden, dass sich durch Präkoordination eines Triphenylphosphorans (TPPO) an ein LEWIS-saures Seltenerdmetall-Kation das durch Deprotonierung erzeugte, instabile Zwischenprodukt ausreichend lange stabilisieren lässt, bevor es zu der Zielverbindung abreagiert. Im Fall der Verbindung **B** kommt hinzu, dass durch Präkoordination der Methylengruppe an eine LEWIS-Säure die Bildung des Isomers **B'** (Abbildung 4) gänzlich unterdrückt werden sollte, was den Reaktionspfad der intramolekularen Zersetzung blockiert.

Erste Versuche wurden aufgrund der günstigen Eigenschaften erneut mit $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ durchgeführt. Durch Zugabe von drei Äquivalenten TPPM in THF bei Raumtemperatur sollte getestet werden, ob wie im Falle des Triphenylphosphinoxids eine Koordination des Substrates an das Kation erfolgt. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der resultierenden gelben Lösung lieferten aber keine derartigen Hinweise. Es konnte lediglich die Resonanz des unkoordinierten Ylids **A** in Form eines Singulets ($\delta_{\text{P}} = 21.2 \text{ ppm}$) beobachtet werden. Die Deprotonierung wurde mit drei Äquivalenten Phenyllithium bei 0°C durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Ende der Zugabe durch langsames Auftauen des Eisbades auf Raumtemperatur gebracht. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen deuteten auf eine langsame, selektive Reaktion hin. Nach sechs Stunden wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Daraufhin wurde durch Entfernen des THFs und nachfolgender Extraktion mit Toluol das Rohprodukt von gebildetem Lithiumchlorid befreit. Durch Ausfällen aus gesättigter toluolischer Lösung mit wenig Pentan wurde die Verbindung **22** in 63%iger Ausbeute als hellgelber Feststoff gewonnen.

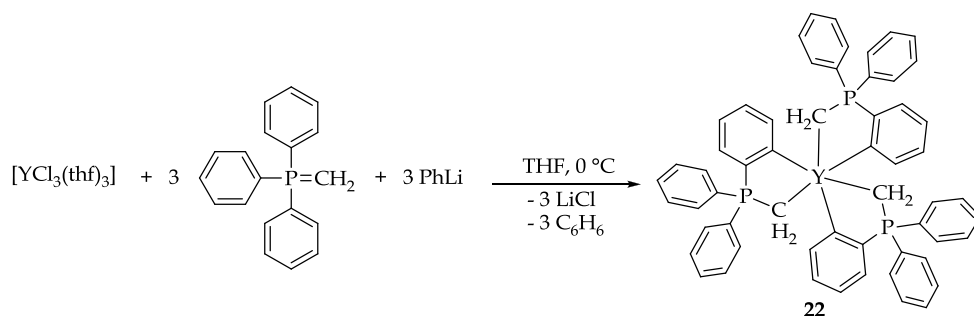


Abbildung 7: Darstellung von $[\text{Y}(\text{tppm})_3]$ (**22**).

Die sowohl NMR- als auch elementaranalytisch reine Verbindung **22** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei 29.0 ppm ($J_{\text{PY}} = 4.0 \text{ Hz}$). Damit ist das Signal im Vergleich zu dem freien Ylid **A** ($\delta_{\text{P}} = 21.2 \text{ ppm}$) um 7.8 ppm tieffeldverschoben. Die Verbindung **F** (Abbildung 8), die ebenfalls den Liganden **A** in *ortho*-metallierter

Form enthält, weist eine sehr ähnliche ^{31}P -NMR-Verschiebung von 29.8 ppm auf, jedoch ist die beobachtete $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplung mit 14 Hz wesentlich stärker.²⁴ Weitere vergleichbare Systeme des Typs **N** mit dem Strukturelement $\text{Y}-\text{CH}_2=\text{PR}_3$ weisen hingegen deutlich schwächere $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplungen mit einer ungewöhnlich großen Bandbreite von 2.1-8.5 Hz auf (Abbildung 8).³² Für die Beispiele des Typs **N** werden P-Y-Kopplungen über zwei Bindungen angenommen, da über η^5 -gebundene Cyclopentadienyl-Fragmente keine Kopplung stattfindet.

Sowohl in Verbindung **22**, als auch in Beispiel **F** besteht die Möglichkeit einer Kopplung über zwei, oder über drei Bindungen. Die Kopplungsstärke in Verbindung **F** lässt auf eine $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplung schließen. Als solche wurde sie auch bereits von den Autoren eingeordnet. Die P-Y-Kopplung der Verbindung **22** lässt sich folglich auch als $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplung einordnen.

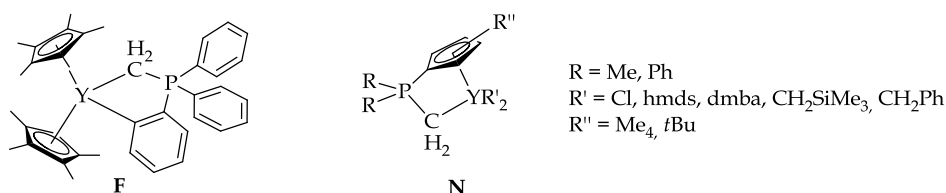


Abbildung 8: Durch Cp^* stabilisierter Y-Komplex des tppm-Liganden (**F**),²⁴
Verbindungsklasse mit vergleichbarem Strukturelement ($\text{P}=\text{CH}_2\text{-Y}$, **N**).³²

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **22** zeigt für die Methylengruppe ein Doppeldublett bei einer Verschiebung von 0.76 ppm mit einer $^2J_{\text{HY}}$ -Kopplung von 0.9 Hz und einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung von 9.4 Hz. Im Vergleich zu der Verbindung **F** sind auch diese Kopplungen schwächer ($^2J_{\text{HP}} = 13.8$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 2.4$ Hz).²⁴ Das in Nachbarschaft zu der Y-C-Bindung befindliche Proton des Aromaten findet sich wie erwartet tieffeldverschoben bei 8.71 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.6 Hz wieder. TEUBEN *et al.* ordneten dieses Signal nicht zu. Der yttriumgebundene Kohlenstoff zeigt ebenfalls ein Doppeldublett im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 204.1 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 52.8$ Hz, $^1J_{\text{CY}} = 33.4$ Hz) und findet sich damit in einem vergleichbaren Verschiebungsbereich wie schon für Verbindung **F** beobachtet (208.0 ppm) wieder. Die Kopplungskonstanten der Vergleichsverbindung **F** konnten nicht ausreichend aufgelöst werden, so dass die Resonanz von TEUBEN *et al.* als *pseudo*-Triplet mit einer Kopplung von 49.8 Hz beschrieben wurde.²⁴

Auf analogem Wege konnten auch die homoleptischen Verbindungen des Scandiums (**20**), Lutetiums (**21**), Dysprosiums (**23**), Gadoliniums (**24**) und Samariums (**25**) synthetisiert werden. In Abhängigkeit von der Größe des jeweiligen Zentralatoms musste die Reaktionszeit variiert werden um ^{31}P -NMR-spektroskopisch vollständigen Umsatz zu erreichen. Die kleineren, kinetisch weniger reaktiven Elemente Scandium und Lutetium benötigten hierzu bis zu 24 Stunden, während Samarium innerhalb von drei Stunden quantitativen Umsatz erreichte.

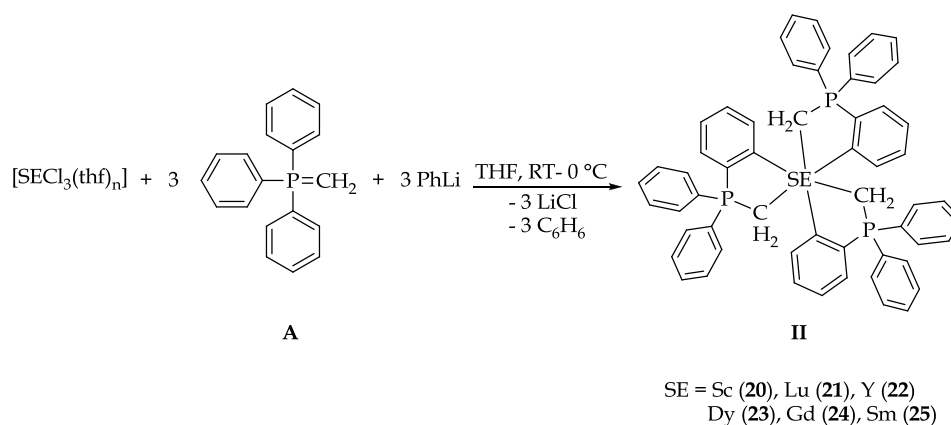


Abbildung 9: Allgemeine Eintopfsynthese zur Darstellung von Verbindungen des Typs II.

Im Falle des größten Kations Samarium konnte die Reaktionszeit auf drei Stunden reduziert werden. Analoge Reaktionen zur Darstellung eines homoleptischen Neodymkomplexes der Art $[\text{Nd}(\text{tppm})_3]$ führten nicht zum Erfolg. Die Reaktionslösung nahm schon nach kurzer Zeit eine sehr dunkle Färbung an und die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung deutete auf eine unselektive Umsetzung hin. Demzufolge ist das Konzept der homoleptischen tppm-Komplexe Seltener Erden dort an seine Grenzen gestoßen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die erzielten Ausbeuten nach Rekristallisation. Die feinkristallinen Substanzen zeigten allesamt eine gelbliche Farbe welche im Falle des Samariumkomplexes **25** etwas stärker ausgeprägt war.

Tabelle 1: Übersicht der für Verbindungstyp II erzielten Ausbeuten.

Verbindung	Ausbeute
$[\text{Sc}(\text{tppm})_3]$ (20)	74%
$[\text{Lu}(\text{tppm})_3]$ (21)	69%
$[\text{Y}(\text{tppm})_3]$ (22)	63%
$[\text{Dy}(\text{tppm})_3]$ (23)	71%
$[\text{Gd}(\text{tppm})_3]$ (24)	56%
$[\text{Sm}(\text{tppm})_3]$ (25)	77%

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht ausgewählter NMR-Resonanzen. Die stark paramagnetischen Verbindungen **23** und **24** wurden aufgrund der zu starken Singalverbreiterung nicht NMR-spektroskopisch untersucht.³³ Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum ist, wie bereits für $[\text{SE}(\text{tppo})_3]$ (Typ I) beobachtet, nicht signifikant vom jeweiligen Zentralatom abhängig. Eine Ausnahme stellt das paramagnetische $[\text{Sm}(\text{tppm})_3]$ (**25**) dar – hier wird ein breites Singulett bei 26.0 ppm beobachtet, welches im Vergleich zu den diamagnetischen Vertretern **20-22** um ca. 4 ppm hochfeldverschoben wiederzufinden ist. Der paramagnetische Einfluss des Samarium auf die Peripherie macht sich im ^1H -NMR-Spektrum nur in der Verschiebung der Resonanz des, der Sm-C-Bindung

benachbarten Arylprotonen, bemerkbar – dieses zeigt einen starken *Shift* zu tiefem Feld und findet sich bei 12.5 ppm wieder. Die ebenfalls in räumlicher Nähe zum Zentralatom situierten Protonen der Methylengruppe werden nur gering durch den Paramagnetismus beeinflusst und zeigen eine chemische Verschiebung von 1.11 ppm mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung von 7.7 Hz.

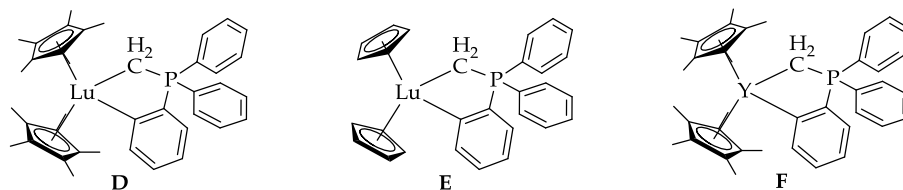


Abbildung 10: Literaturbekannte tppm-Komplexe der Seltenen Erden.^{16,23,24}

Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Resonanzen der Verbindungen **20–22** und **25** sowie Vergleichsverbindungen (in C_6D_6 soweit nicht anders gekennzeichnet; die Signale der Verbindungen **E**, **F** & **O** wurden der Literatur entnommen; Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben; die Verbindungen **23** und **24** wurden aufgrund des ausgeprägten Paramagnetismus nicht untersucht).

Verbindung	$^{31}\text{P}/\text{ppm}$	$^1\text{H}/\text{ppm}$	$^{13}\text{C}/\text{ppm}$
$[\text{Sc}(\text{tppm})_3]$ (20)	30.5	1.01 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 9.6$) 8.41 (d, H_5 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$)	12.8 (d, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 39.2$) C_{Sc} wurde nicht beobachtet
$[\text{Lu}(\text{tppm})_3]$ (21)	31.8	0.73 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 9.6$) 8.66 (d, H_5 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$)	17.2 (d, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 40.0$) 211.5 (d, C_{Lu} , $^2J_{\text{CP}} = 52.7$)
$[\text{Y}(\text{tppm})_3]$ (22)	29.0 ($^2J_{\text{PY}} = 4.0$)	0.76 (dd, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 9.4$, $^2J_{\text{HY}} = 0.9$) 8.71 (d, H_5 , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$)	14.1 (dd, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 41.1$, $^1J_{\text{CY}} = 14.3$) 204.1 (dd, C_Y , $^2J_{\text{CP}} = 52.8$, $^1J_{\text{CY}} = 33.4$)
$[\text{Sm}(\text{tppm})_3]$ (25)	26.0	1.11 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 7.7$) 12.46 (d, H_5 , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$)	20.6 (d, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 98.9$) C_{Sm} wurde nicht beobachtet
TPPM* (A)	21.2	0.79 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 7.6$)	-4.2 (d, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 99.5$)
$[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{tppm})]^{24}$ (F)**	29.8 ($^2J_{\text{PY}} = 14.0$)	0.48 (dd, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 13.8$, $^2J_{\text{HY}} = 2.4$) H_5 wurde nicht beobachtet	4.1 (pt, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = ^1J_{\text{CY}} = 28.6$) 208.0 (pt, C_Y , $^2J_{\text{CP}} = 49.8$)
$[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{tppm})]^{16}$ (E)	24.8	0.79 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 14.0$) H_5 wurde nicht beobachtet	7.6 (d, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 29.1$) 133.1 (d, C_{Lu} , $^2J_{\text{CP}} = 9.7$)
$[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2=\text{PPh}_3)\text{Cl}]^{18}$ (O)	34.2	0.92 (d, CH_2 , $^2J_{\text{HP}} = 17.5$)	7.5 (d, CH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 28.8$)

* TPPM = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$; ** Lösungsmittel: THF- d_8

Die Protonenspektren der diamagnetischen Verbindungen **20–22** zeigen für das in *ortho*-Position zum Metall befindliche Proton (H_5) Signale zwischen 8.41–8.71 ppm die durch die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu dem nächsten aromatischen Proton zu Dubletts aufspalten (vgl. Tabelle 2). Die Beschreibungen der Verbindungen **E** und **F** liefern

keine Information bezüglich der Resonanz des Protons H_5 . Die Signale der chelatisierenden Methylengruppen lassen sich für die Komplexe **20-22** in einem Verschiebungsbereich zwischen 0.73 ppm und 1.01 ppm beobachten und spalten durch die $^2J_{HP}$ -Kopplung zu dem Phosphorkern zu Dubletts auf (vgl. Tabelle 2). Diese Kopplung ist im Vergleich zu dem freien Triphenylmethylidenphosphoran **A** um ca. 2 Hz stärker, während die Verschiebung nur gering von der Koordination an das Metallzentrum beeinflusst wird.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für den Methylenkohlenstoff hingegen eine, verglichen mit TPPM (**A**), drastischere Verschiebung. Während in den Spektren der Komplexe **20-22** Resonanzen im Bereich zwischen 12.8 ppm und 17.2 ppm zu verzeichnen sind, findet sich das Signal dieser CH_2 -Gruppe in der Verbindung **A** im negativen Verschiebungsbereich bei -4.2 ppm wieder. Hier ist folglich von einer deutlichen Entschirmung durch das LEWIS-azide Metallzentrum zu sprechen. Der Paramagnetismus der Verbindung **25** nimmt nur sehr geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Resonanz des Methylenkohlenstoffs – dieser ist bei 20.6 ppm zu beobachten. Der Vergleich mit den lanthanocenartigen Verbindungen **F** (4.1 ppm) und **E** (7.6 ppm) deutet hier auf einen geringeren Einfluss des Metalls auf den Methylenkohlenstoff hin. Der yttriumgebundene Arylkohlenstoff in $[Cp^*_2Y(tppm)]$ (**F**) wurde von TEUBEN *et al.* bei 208.0 ppm in Form eines *pseudo*-Tripletts beobachtet.²⁴ Der Verschiebungsbereich deckt sich gut mit den eigenen Beobachtungen. Dem gleichen Kohlenstoff in $[Cp_2Lu(tppm)]$ (**E**) wurde jedoch von SCHUMANN *et al.* ein Signal bei 133.1 ppm zugeordnet, was sich in keinsten Weise mit den bisher in der Literatur beobachteten Verschiebungen lanthanoid-gebundener Arylkohlenstoffe vereinbaren lässt.^{24,34,35-39}

Die Bildung der Verbindungen des Typs **II** kann theoretisch auf verschiedenen Wegen erfolgen. Durch die Koordination des Ylids an das Seltenerdmetallchlorid könnte THF aus dem Solvat-Komplex verdrängt werden. Durch die Salzeliminierungsreaktion des hierbei gebildeten Addukts (**a**) mit Phenyllithium kann sich intermediär der Phenyl-Komplex (**b**) bilden, welcher durch Eliminierung von Benzol zu dem Produkt **II** reagiert. Hinweise auf die Bildung von (**a**) konnten in eigenen Versuchen ^{31}P -NMR-spektroskopisch jedoch nicht beobachtet werden.

Durch die direkte Reaktion des Phenyllithiums mit $[SECl_3(thf)_n]$ ist alternativ die intermediäre Bildung eines Metallat-Komplexes der Art $[Ph_3SECl_3]Li_3$ (**c**) denkbar. Hier ist die Verdrängung der Chlorido-Liganden durch das Ylid gegenüber dem ersten Reaktionspfad deutlich begünstigt und würde zu (**b**) führen. Durch die Eliminierung von Benzol würde sich auf diesem Wege ebenfalls die Zielverbindung **II** bilden.

Die dritte Variante verläuft zunächst ohne Beteiligung des $[SECl_3(thf)_n]$. Die Reaktion des WITTIG-Ylids **A** mit Phenyllithium liefert das *ortho*-metallierte Derivat **B**, welches unter Salzeliminierung mit dem Seltenerdmetallhalogenid reagiert und schließlich das Produkt **II** liefert.

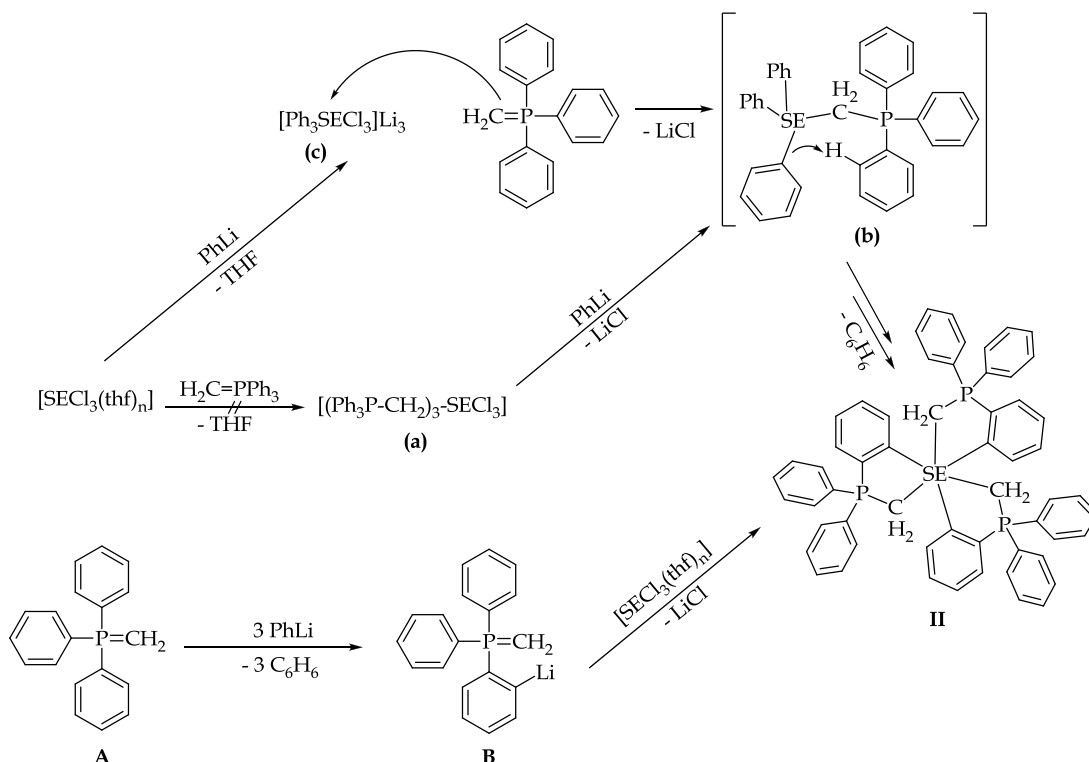


Abbildung 11: Schematische Darstellung verschiedener möglicher Bildungswege der Verbindungen des Typs $[\text{SE}(\text{tppm})_3]$ (**II**).

Diskussion der Molekülstrukturen von 20-25

Einkristalle der Verbindungen des Typs **II** ($[\text{SE}(\text{tppm})_3]$, **20-25**) konnten durch ein einheitliches Protokoll erhalten werden. Überschichten einer gesättigten toluolischen Lösung mit dem gleichen Volumen an Pentan lieferte bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Eine Übersicht über die gefundenen Kristallsysteme und Raumgruppen liefert Tabelle 3. Die Verbindungen der drei kleineren Kationen (**20-22**) kristallisieren trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die asymmetrischen Einheiten enthalten in diesem Fall ein Drittel des entsprechenden Moleküls, dessen Zentralatom sich auf einer C_3 -Symmetrieachse befindet. Die asymmetrische Einheit des $[\text{Sc}(\text{tppm})_3]$ (**20**) enthält zudem ein Molekül Toluol. Zwischen Verbindung **22** und **23** findet ein Wechsel des Kristallsystems statt. Die Substanzen **23-25** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einem vollständigen Molekül und zwei Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit. Eine Übersicht über relevante Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindungen **20-25**.

[Sc(tppm) ₃] (20)		[Lu(tppm) ₃] (21)		[Y(tppm) ₃] (22)	
trigonal, <i>R</i> -3		trigonal, <i>R</i> -3		trigonal, <i>R</i> -3	
C1-Sc	2.416(3)	C1-Lu	2.519(3)	C1-Y	2.582(5)
C2-Sc	2.363(3)	C2-Lu	2.455(3)	C2-Y	2.510(5)
C1-P1	1.718(3)	C1-P1	1.716(3)	C1-P1	1.712(5)
C3-P1	1.800(3)	C3-P1	1.806(3)	C3-P1	1.802(5)
P1-C1-Sc	109.34(14)	P1-C1-Lu	109.18(13)	P1-C1-Y	109.0(2)
C2-Sc-C1	76.98(10)	C2-Lu-C1	74.63(9)	C2-Y-C1	73.29(15)
C2-C3-P1-C1	25.8(3)	C2-C3-P1-C1	26.2(2)	C2-C3-P1-C1	25.9(4)

[Dy(tppm) ₃] (23)		[Gd(tppm) ₃] (24)		[Sm(tppm) ₃] (25)	
triklin, <i>P</i> -1		triklin, <i>P</i> -1		triklin, <i>P</i> -1	
C1-Dy	2.605(4)	C1-Gd	2.641(5)	C1-Sm	2.661(4)
C20-Dy	2.622(4)	C20-Gd	2.647(5)	C20-Sm	2.669(4)
C39-Dy	2.606(4)	C39-Gd	2.635(5)	C39-Sm	2.676(4)
C2-Dy	2.523(4)	C2-Gd	2.562(5)	C2-Sm	2.564(4)
C21-Dy	2.517(4)	C21-Gd	2.554(5)	C21-Sm	2.581(4)
C40-Dy	2.507(4)	C40-Gd	2.541(5)	C40-Sm	2.570(4)
C1-P1	1.717(4)	C1-P1	1.708(5)	C1-P1	1.710(4)
C20-P2	1.709(5)	C20-P2	1.719(5)	C20-P2	1.707(4)
C39-P3	1.721(4)	C39-P3	1.714(4)	C39-P3	1.707(4)
C3-P1	1.803(4)	C3-P1	1.805(5)	C3-P1	1.799(4)
C22-P2	1.801(4)	C22-P2	1.795(5)	C22-P2	1.801(4)
C41-P3	1.802(4)	C41-P3	1.805(5)	C41-P3	1.799(4)
P1-C1-Dy	103.1(2)	P1-C1-Gd	103.3(2)	P1-C1-Sm	103.44(17)
P2-C20-Dy	103.04(18)	P2-C20-Gd	102.4(2)	P2-C20-Sm	103.12(19)
P3-C39-Dy	103.81(18)	P3-C39-Gd	103.6(2)	P3-C39-Sm	102.47(18)
C2-Dy-C1	73.65(13)	C2-Gd-C1	72.60(15)	C2-Sm-C1	71.55(12)
C21-Dy-C20	72.45(13)	C21-Gd-C20	72.41(15)	C21-Sm-C20	72.23(13)
C40-Dy-C39	72.76(13)	C40-Gd-C39	72.21(15)	C40-Sm-C39	71.66(12)
C2-C3-P1-C1	39.6(4)	C2-C3-P1-C1	39.7(4)	C2-C3-P1-C1	34.7(3)
C21-C22-P2-C20	40.3(3)	C21-C22-P2-C20	41.8(4)	C21-C22-P2-C20	39.6(4)
C40-C41-P3-C39	33.7(4)	C40-C41-P3-C39	34.4(4)	C40-C41-P3-C39	41.9(3)

Die Koordination der Zentralatome in den Molekülen **20-25** lässt sich, wie schon bei den Verbindungen **11** & **12**, nicht durch ein klassisches Polyeder beschreiben. Die Anordnung erfolgt gemäß rein sterischen Aspekten. Allen Verbindungen (**20-25**) ist zudem die bereits bei den homoleptischen tppo-Komplexen (**11** & **12**) gefundene *pseudo-fac*-Geometrie gemein. Die Bindungslängen der Metall-Kohlenstoffbindungen C_{Ar}-M (C2-M, C21-M & C40-M), sowie C_{CH2}-M (C1-M, C20-M & C39-M) wachsen erwartungsgemäß mit zunehmendem Ionenradius und sinkender LEWIS-Azidität des Zentralatoms. Die Zunahme erfolgt jedoch nicht

direkt proportional zu den Kovalenzradien der Zentralatome. Die P-C_{CH₂}-Bindungslängen bleiben jedoch hiervon unbeeinflusst und finden sich in einem engen Bereich von 1.707(4) Å bis 1.721(4) Å wieder. Damit ist die ylidische P-C-Bindung in den Molekülen **20-25** im Vergleich zu dem freien TPPM gestreckt (1.661(8) Å).⁴⁰ Der Vergleich mit P-C-Einfachbindungslängen wie sie in der Verbindung H₂C=C(PPh₂)₂ gefunden wurden (1.829(4) Å und 1.838(4) Å) noch merklich den starken Einfluss der negativen Hyperkonjugation auf.^{24,41}

Die Bisswinkel C_{CH₂}-M-C_{Ar} der tppm-Liganden liegen zwischen 76.98(10)° für [Sc(tppm)₃] (**20**) und 71.55(12)° - 72.23(13)° für [Sm(tppm)₃] (**25**) und sinken konstant mit der zunehmenden Bindungslänge der C-M-Bindungen. Während die C_{CH₂}-M-C_{Ar}-Bisswinkel in den Verbindungen **20-25** eine kontinuierliche Änderung mit der Größe des Zentralatoms erfahren, wird für den Bindungswinkel um den Methylenkohlenstoff (P-C_{CH₂}-M) eine sprunghafte Änderung mit Wechsel des Kristallsystems beobachtet. Die LEWIS-azideren kleineren Kationen in **20-22** zeigen einen nur gering variierenden Wert von ca. 109° (vgl. Tabelle 3) und entsprechen damit gut der Geometrie eines sp³-hybridisierten Kohlenstoffs. TEUBEN *et al.* fanden in [Cp*₂Y(tppm)] (**F**) ebenfalls einen ähnlichen Winkel von 109.9(1)°.²⁴ Die Komplexe **23-25** weisen hingegen einen P-C_{CH₂}-M-Winkel von ca. 103° mit ebenfalls nur geringer Varianz auf. Die koordinierenden Methylenkohlenstoffatome sind aus der Ebene des ansonsten planaren, fünfgliedrigen Metallazyklus herausgehoben. Die Torsionswinkel (C2-C3-P1-C1) liegen für die kleineren, trigonal kristallisierten Verbindungen **20-22** im Bereich von 25.8(3)° bis 26.2(2)°. Die Torsionswinkel der im triklinen Kristallsystem kristallisierten Verbindungen **23-25** (C2-C3-P1-C1, C21-C22-P2-C20, C40-C41-P3-C39) hingegen betragen zwischen 33.7(4)° und 41.9(3)° und variieren innerhalb einer Verbindung untereinander um bis zu 7.2° (**25**). Somit ändert sich auch diese Struktureigenschaft sprunghaft mit Wechsel des Kristallsystems.

Die Betrachtung der Sc-C-Bindungslängen des $[\text{Sc}(\text{tppm})_3]$ (**20**) zeigt für die Scandium-Aryl-Bindung ($d_{\text{Sc-C2}} = 2.363 \text{ \AA}$) eine im Vergleich mit $[\text{ScPh}_3(\text{thf})_2]$ um 0.1 \AA längere Bindung.⁴² Auch der Vergleich mit $\{[(\text{dmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})]\{(\text{dmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-OMe})\}\}$ (Verbindung **2b**: $d_{\text{Sc-C}}$ im Durchschnitt 2.265 \AA ; vgl. KAPITEL I) deutet auf eine um ca. 0.1 \AA gestreckte Sc-C2-Bindung hin. Dieser Effekt wird vermutlich durch die bessere Stabilisierung der negativen Ladung des Phenylrings durch den benachbarten, formal positivierten Phosphor hervorgerufen. Die Sc- C_{CH_2} -Bindungslänge beträgt $2.416(3) \text{ \AA}$ und ist damit um ca. 0.2 \AA länger als die klassische Scandium-Alkyl-Bindung in $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$.⁴³

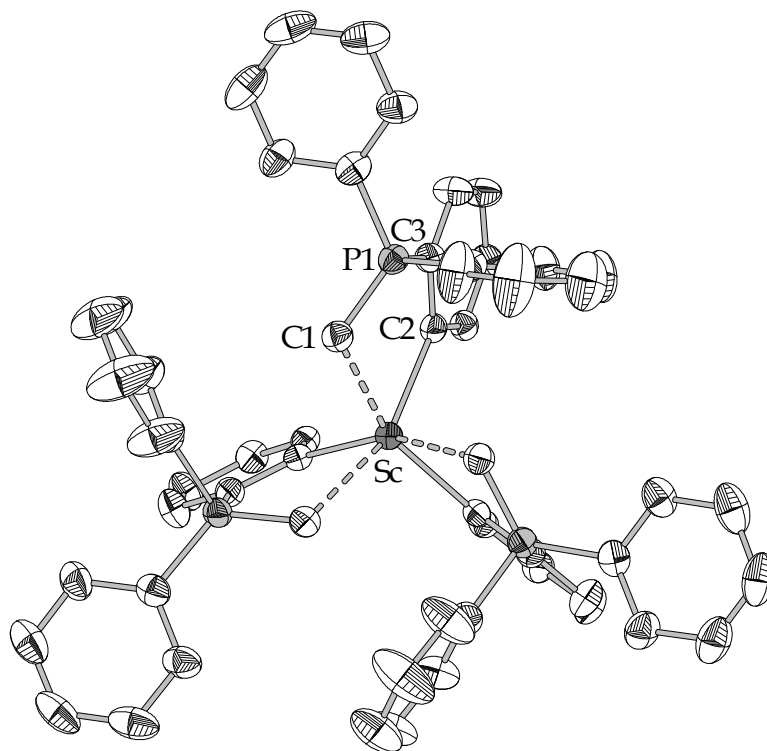


Abbildung 12: Molekülstruktur des $[\text{Sc}(\text{tppm})_3]$ (**20**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Länge der Lutetium-Aryl-Bindung (Lu-C2) in Verbindung **21** beträgt 2.455(3) Å und weist somit im Gegensatz zu der analogen Bindung des [Sc(tppm)₃] verglichen mit dem homoleptischen Arylkomplex [Lu(dmba)₃] keine signifikante Abweichung auf.³⁵ Die Bindungslänge Lu-C1 beträgt 2.519(3) Å und ist somit ebenfalls deutlich länger als die Lu-C_{CH2}-Bindungen in dem literaturbekannten Komplex **P**. Dies lässt sich vermutlich auf den wesentlich stärkeren Donorcharakter eines P-Alkylmethylidenphosphorans zurück führen.

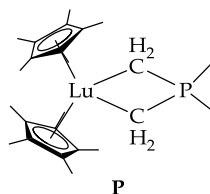


Abbildung 13: [Cp*₂Lu(CH₂)₂PMe₂] (**P**) (Ausgewählte Bindungslängen: Lu-C_{CH2}: 2.344(15) Å, 2.378(15) Å).⁴⁴

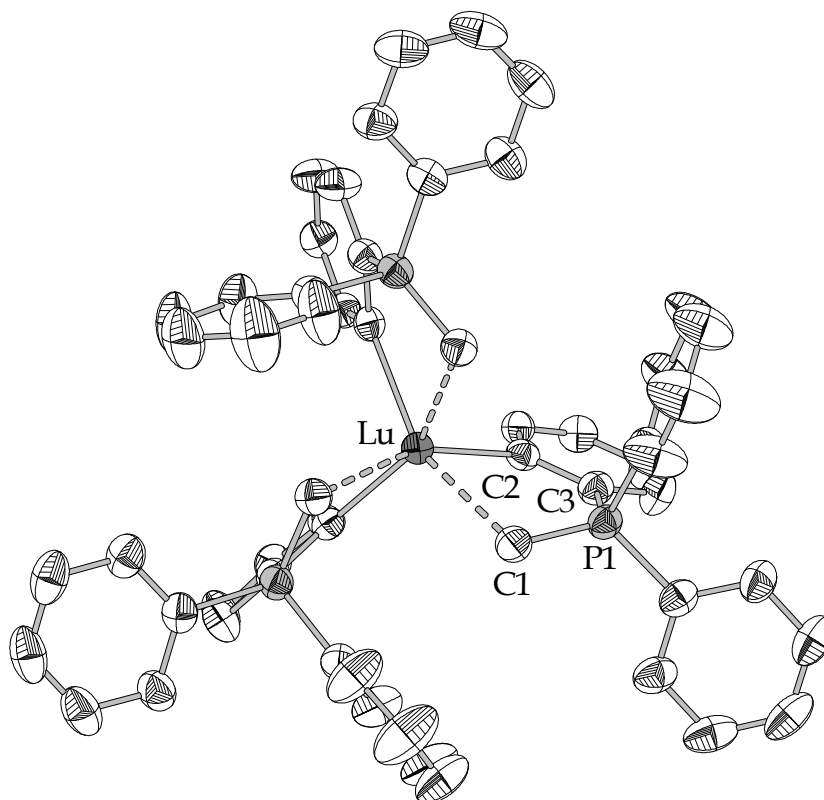


Abbildung 14: Molekülstruktur des [Lu(tppm)₃] (**21**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Falle des [Y(tppm)₃] (**22**) besteht die Möglichkeit des direkten Vergleiches mit einem literaturbekannten Yttriumkomplex des tppm-Liganden (**F**, Abbildung 16). Während die Y-C2-Bindungslänge in Verbindung **22** 2.510(5) Å beträgt, wird in dem Komplex **F** eine signifikant verkürzte Bindungslänge von 2.452(3) Å beobachtet. Die Y-C2-Bindungslänge der Verbindung **F** steht in Einklang mit den im [Y(dmba)₃] (**Q**) gefundenen Y-Aryl-Abständen. Dagegen zeigt der Vergleich von

$[Y(tppm)_3]$ (**22**) mit Verbindung **Q** für **22** eine um ca. 0.05 Å längere Y-C_{Ar}-Bindungslänge.

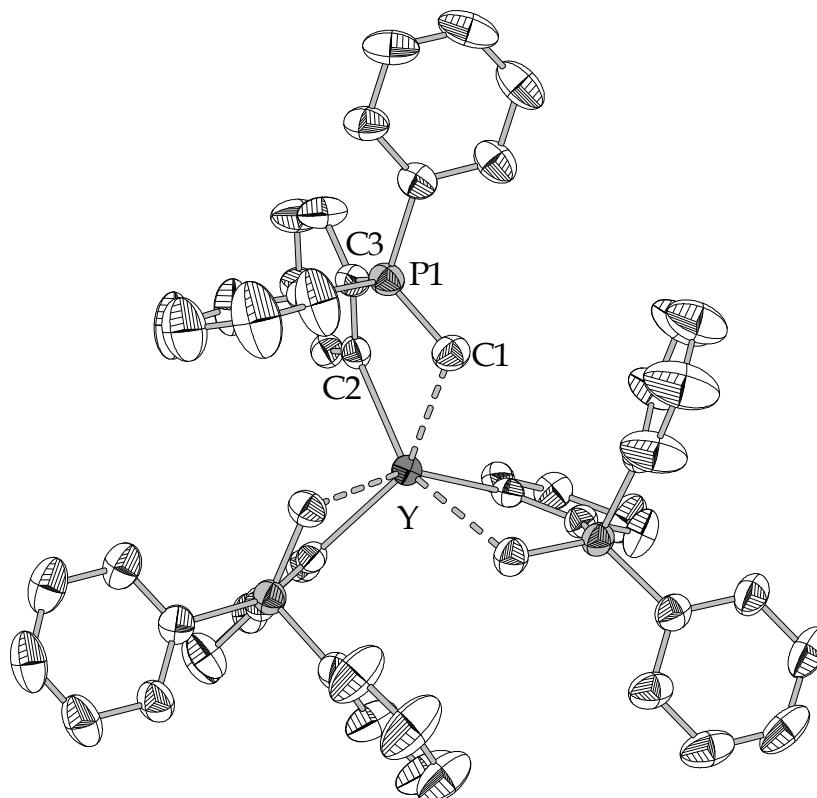


Abbildung 15: Molekülstruktur des $[Y(tppm)_3]$ (**22**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

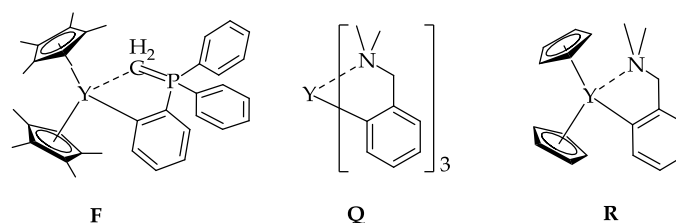


Abbildung 16: $[Cp^*_2Y(tppo)]$ (**F**), $[Y(dmba)_3]$ (**Q**) & $[Cp_2Y(dmba)]$ (**R**)⁴⁵ (Ausgewählte Bindungslängen und -winkel; die Nummerierung von **F** erfolgt analog zu Verbindung **22**; **F**: C1-Y: 2.563(3) Å; C2-Y: 2.452(3) Å; C1-P: 1.737(3) Å; C3-P: 1.806(3) Å; P-C1-Y: 109.9(1)°; C2-Y-C1: 77.1(2)°; C2-C3-P-C1: 23.5(0)°; **Q**: Y-C1: 2.435(7) Å; Y-C10: 2.459(8) Å; Y-C19: 2.468(8) Å; Y-C1': 2.422(9) Å; Y-C10': 2.468(10) Å; Y-C19': 2.471(8) Å; **R**: Y1-C_{Ar1}: 2.41(2) Å; Y2-C_{Ar2}: 2.41(2) Å).^{24,39}

Auch der Y-C_{CH₂}-Abstand in **22** ist länger als der in der Vergleichsverbindung **F** gefundene (**22**: 2.582(5) Å; **F**: 2.563(3) Å). Es bleibt demnach festzuhalten, dass sowohl die Y-C_{Ar}-, als auch die Y-C_{CH₂}-Bindungslängen in **F** trotz der sterisch hoch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden im Vergleich zu $[Y(tppm)_3]$ (**22**) deutlich kürzer sind. Dies könnte darauf hindeuten, dass das zentrale Yttriumatom durch drei tppm-Liganden eine stärkere elektronische Absättigung erfährt als es durch zwei Cp*-Liganden und einen tppm-Liganden der

Fall ist. Eine vergleichbare Verkürzung wird auch bei der Betrachtung der Y-C_{Ar}-Bindungslängen der Verbindungen **Q** und **R** beobachtet. Während in **Q** die Y-C_{Ar}-Abstände zwischen 2.422(9) Å und 2.471(8) Å liegen, wird in **R** für diese Bindung eine Länge von 2.41(2) Å gemessen. Der Effekt ist in diesem Fall aufgrund der geringeren LEWIS-Basizität des Cp-Anions gegenüber der des Cp*-Anions noch deutlicher ausgeprägt.

Der Torsionswinkel (C2-C3-P-C1), um den der Chelatarm aus der Ebene des metallgebundenen Aromaten in **F** heraus gekippt ist, beträgt ~23.4° und befindet sich damit in einem ähnlichen Bereich wie bereits in Verbindung **22** gefunden (25.9(4)°).

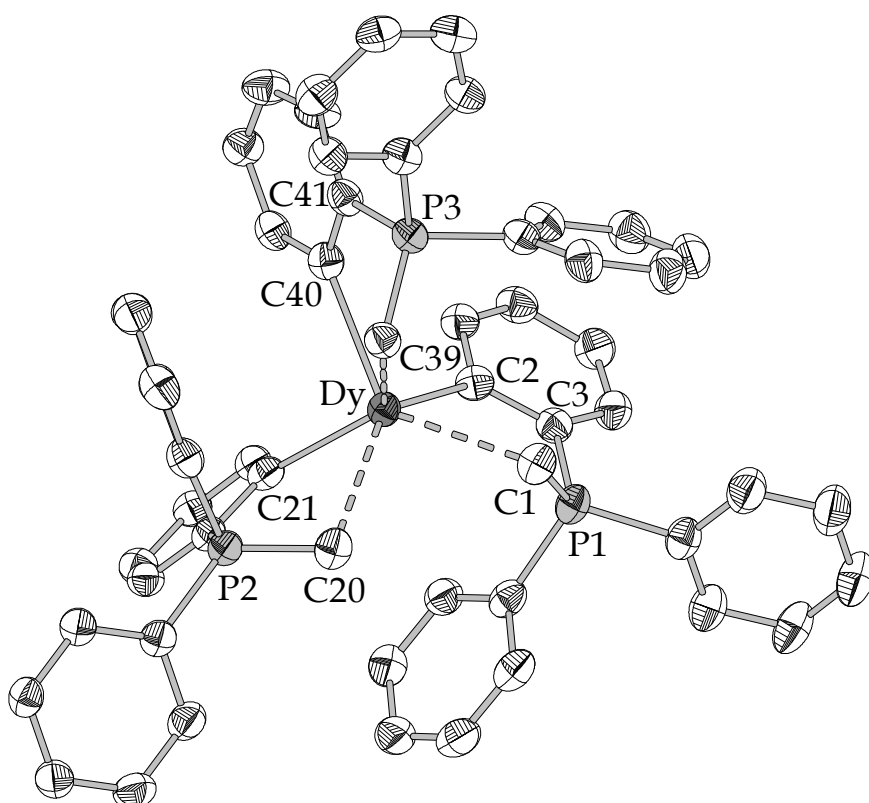


Abbildung 17: Molekülstruktur des [Dy(tppm)₃] (**23**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

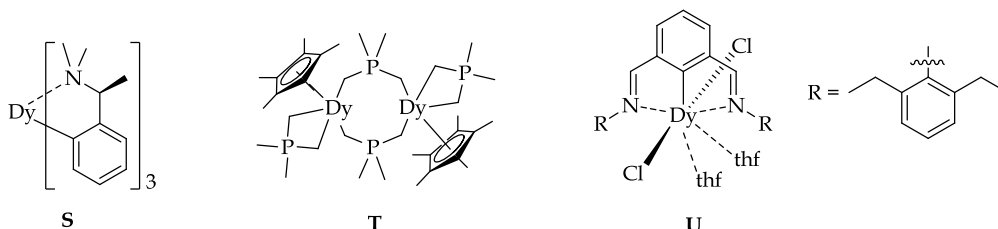


Abbildung 18: [Dy(tmba)₃] (**S**), [Cp*Dy((CH₂)₂PMe₂)(μ-(CH₂)₂PMe₂)₂] (**T**) & [2,6-(2,6-C₆H₃Et₂N=CH)₂C₆H₃]DyCl₂(thf)₂] (**U**) (Ausgewählte Bindungslängen für **S**: Dy-Cl1: 2.518(7) Å; Dy-C10: 2.450(11) Å; Dy-C19: 2.450(8) Å; Dy-C1': 2.453(7) Å; Dy-C10': 2.508(9) Å; Dy-C19': 2.483(8) Å; **T**: Dy-C_{CH2}: 2.5520 Å, 2.5360 Å, 2.5500 Å, 2.5430 Å; **U**: Dy-C_{Ar}: 2.393(0) Å).^{39,46,47}

[Dy(tppm)₃] (**23**) stellt neben der Verbindung **U** (vgl. Abbildung 18) und dem in eigenen Arbeiten synthetisierten [Dy(tmba)₃] (**S**) den dritten kristallographisch charakterisierten Dysprosium-Aryl-Komplex dar.^{37,39,47} Die Dy-C_{Ar}-Bindungslängen (Dy-C2, Dy-C21 & Dy-C40) in Verbindung **23** weisen im Mittel eine Länge von 2.516 Å auf. Diese sind somit nur insignifikant länger als die Dy-C_{Ar}-Bindungen in [Dy(tmba)₃] (**S**, Mittelwert: 2.477 Å). Die Schwächung der Dy-C_{Ar}-Bindung durch die bessere Stabilisierung der negativen Ladung durch den positivierten, benachbarten Phosphor ist hier demnach nicht so ausgeprägt zu beobachten wie im Falle des [Sc(tppm)₃] (**20**). Der mittlere Dy-C_{CH₂}-Abstand beträgt in [Dy(tppm)₃] (**23**) 2.611 Å (Dy-C1, Dy-C20 & Dy-C39). Der Vergleich mit der inversionsymmetrischen Verbindung **T** deutet auch hier geringfügig, um ca. 0.07 Å verlängerte Bindungen in dem Komplex **23** an. Dies lässt sich auf den höheren anionischen Charakter der beiden chelatisierenden Methylengruppen in Verbindung **T** zurückführen, da in diesem Liganden die negative Formalladung besser auf zwei gleichwertige Kohlenstoffatome (H₂C-P-CH₂) verteilt werden kann.

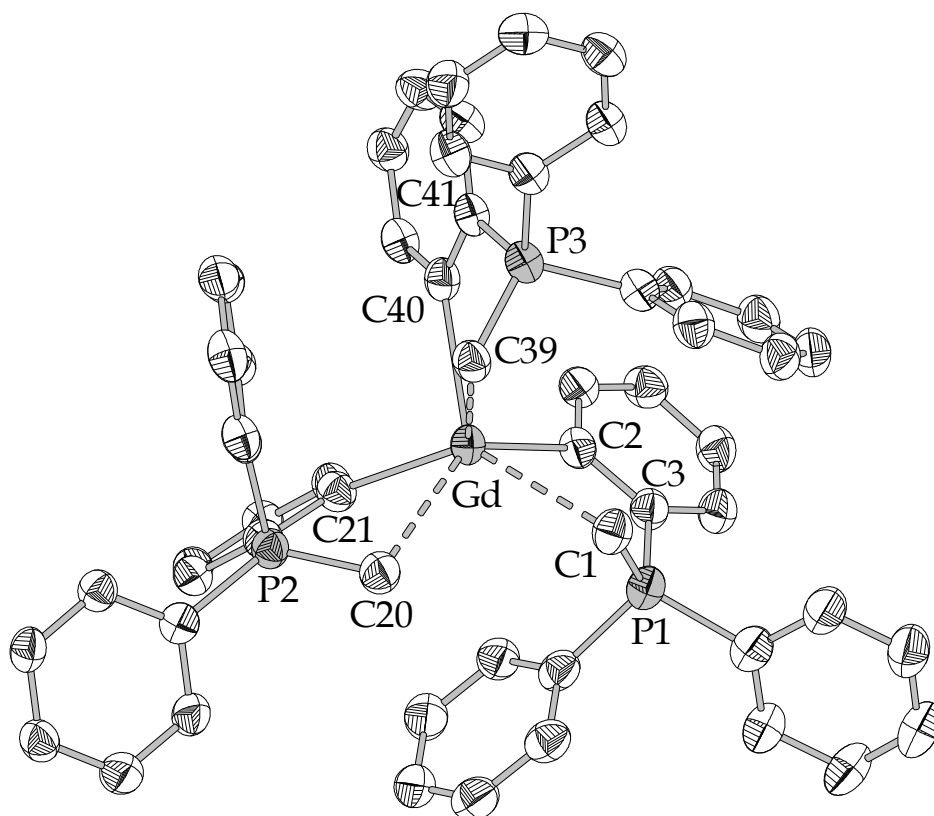


Abbildung 19: Molekülstruktur des [Gd(tppm)₃] (**24**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Mit der Molekülstruktur des [Gd(tppm)₃] (**24**) ist es gelungen einen Beitrag zu der bisher nur wenig strukturell charakterisierten Klasse der Gadolinium-Aryl-Verbindungen zu leisten. In der Literatur konnten neben dem [PhGdCl₂(thf)₄] (Gd-C_{Ar}: 2.412(24) Å)⁴⁸ weiterhin nur die Verbindungen **V** & **W** kristallographisch untersucht werden (vgl. Abbildung 20). Die mittlere Gd-C_{Ar}-Bindungslänge beläuft sich auf 2.553 Å. Hier lässt sich eine signifikante Differenz von ca. 0.14 Å zu

[PhGdCl₂(thf)₄] feststellen. Ein vergleichbarer Unterschied lässt sich auch zu Verbindung **V** ausmachen – der Vergleich mit den Gd-C_{Ar}-Bindungen der nicht verbrückenden Aryl-Liganden des Metallat-Komplexes **V** zeigt jedoch nur zu vernachlässigende Abweichungen.

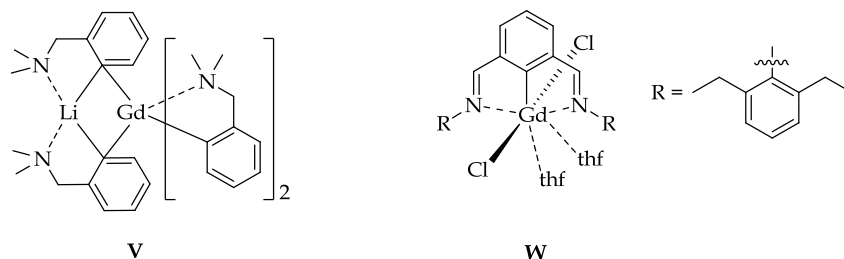


Abbildung 20: Li[Gd(dmba)₄] (**V**)³⁸ & [2,6-(2,6-C₆H₃Et₂N=CH)₂C₆H₃)GdCl₂(thf)₂] (**W**)⁴⁷
(Ausgewählte Bindungslängen für **V**: Gd-C_{Ar}: 2.521(3) Å, 2.517(3) Å; **W**: Gd-C_{Ar}: 2.421(4) Å).

Der Abstand der ylidischen Methylengruppe zum Metallzentrum in [Gd(tppm)₃] (**24**) beträgt im Durchschnitt 2.641 Å und folgt dem Trend der Zunahme dieser Bindungslängen mit steigender Kationengröße. Vergleichbare Strukturelemente wurden bislang nicht kristallographisch erfasst.

Die Sm-C_{Ar}-Bindungen des [Sm(tppm)₃] (**25**) liegen mit einer durchschnittlichen Länge von 2.572 Å in einem erwarteten Bereich wie der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen zeigt.⁴⁹ Das einzige Beispiel für einen homoleptischen Samarium-Aryl-Komplex **X** (Abbildung 22) wurde im eigenen Arbeitskreis synthetisiert und strukturell untersucht.^{36,39} Der direkte Vergleich beider homoleptischen Verbindungen **25** und **X** zeigt keine auffälligen Abweichungen zwischen den gefundenen Bindungsabständen. Auch die mittlere Sm-C_{CH₂}-Bindungslänge (2.669 Å) im Samariumkomplex **25** befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem in Verbindung **Y** gefundenen Abstand (2.622(6) Å).⁵⁰

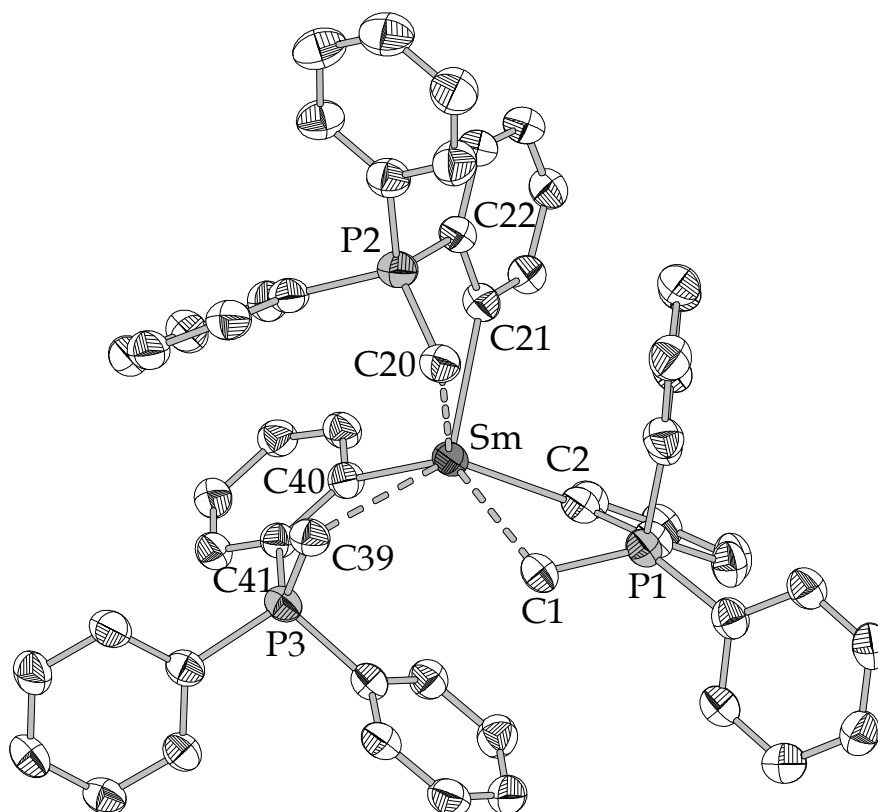


Abbildung 21: Molekülstruktur des $[\text{Sm}(\text{tppm})_3]$ (**25**) (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

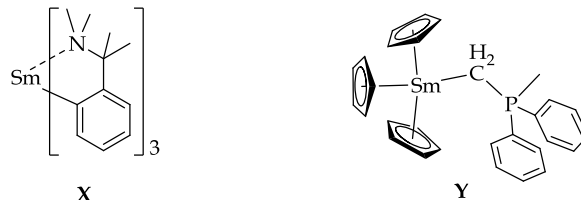


Abbildung 22: $[\text{Sm}(\text{cuda})_3]$ (**X**)^{36,39} & $[\text{Cp}_3\text{Sm}-\text{CH}_2=\text{PMePh}_2]$ (**Y**)⁵⁰ (Ausgewählte Bindungslängen für **X**: $\text{Sm}-\text{C}_{\text{Ar}}$: 2.489(5) Å, 2.528(5) Å, 2.550(4) Å; **Y**: $\text{Sm}-\text{C}_{\text{CH}_2}$: 2.622(6) Å).

Synthese homoleptischer tppm-Komplexe via doppelter in situ

Deprotonierung von Triphenylmethylphosphoniumchlorid

Versuche die Syntheseroute zu homoleptischen tppm-Komplexen der Art $[\text{SE}(\text{tppm})_3]$ noch anwenderfreundlicher zu gestalten folgten dem Konzept einer zweifachen *in situ* Deprotonierung der Vorstufe **Z** des Triphenylmethylidenphosphorans (vgl. Abbildung 23). Damit würde die zweite Stufe der Synthese des Ylids **A**, die Deprotonierung des Phosphoniumsalzes **Z** als Syntheseschritt wegfallen.

Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie schon für die Synthese der $[\text{SE}(\text{tppm})_3]$ -Verbindungen ausgehend von dem Ylid **A** beschrieben wurde. Für erste Versuche wurde das NMR-spektroskopisch aktive Yttrium in Form von $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ eingesetzt. Dieses wurde zusammen mit dem

Phosphoniumchlorid **Z** in THF suspendiert und nach Kühlen auf 0 °C mit sechs Äquivalenten Phenyllithium versetzt.

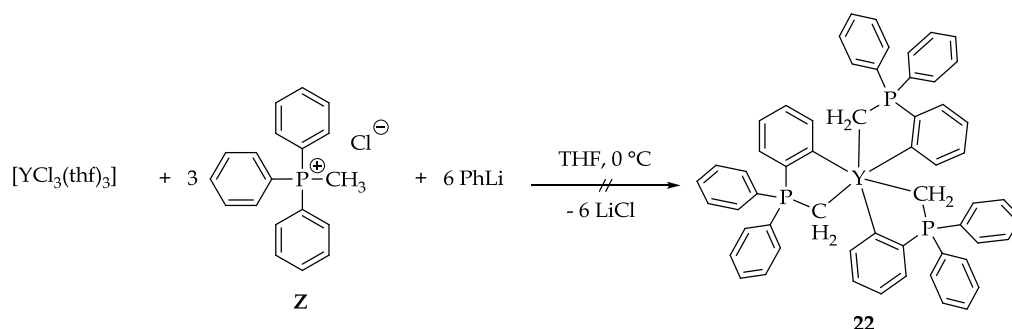
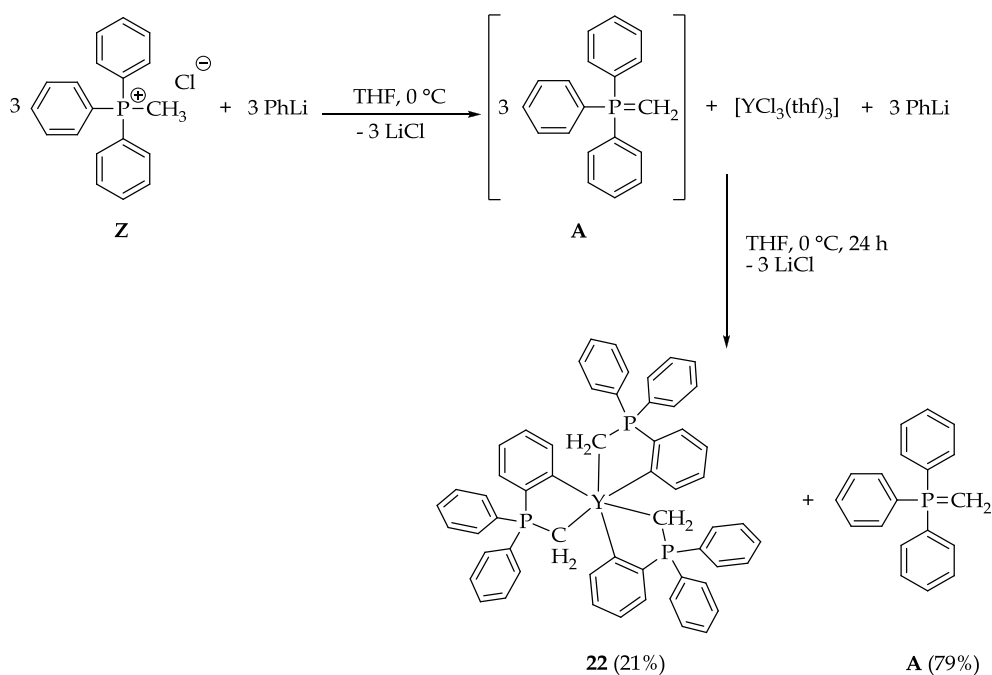


Abbildung 23: Syntheseversuch der Verbindung **22** ausgehend von Triphenylmethylphosphoniumchlorid (**Z**).

Die eingangs farblose Suspension wandelte sich während der Zugabe des Phenyllithiums zunehmend in eine gelbe Lösung um, wie sie für das Ylid **A** in THF charakteristisch ist. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bewies nach zwei Stunden die quantitative Bildung des Ylids **A** (21.5 ppm). Die Reaktionslösung wurde daraufhin auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 24 Stunden gerührt. Regelmäßige Reaktionskontrollen zeigten jedoch, dass die weitere Reaktion unselektiv verlief. Es wurden schließlich acht nicht einzuordnende Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden.

In einem zweiten Versuch wurden die einzelnen Deprotonierungsschritte separiert. Zunächst wurden hierzu drei Äquivalente des Phosphoniumsalzes **Z** in THF vorgelegt und mit drei Äquivalenten Phenyllithium bei 0 °C umgesetzt. Es wurde wieder die Bildung der gelben Lösung beobachtet, sowie ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein quantitativer Umsatz zu dem Triphenylmethylenphosphoran festgestellt. Diese Lösung wurde nachfolgend zu einem Äquivalent $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ gegeben und auf 0 °C gekühlt. Die Zugabe weiterer drei Äquivalente Phenyllithium sollte zur Bildung des Komplexes **22** führen (vgl. Abbildung 24).

Abbildung 24: Veränderte Syntheseführung zur Darstellung von Verbindung **22**.

Nach 24 Stunden wurde über ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr beobachtet. Es wurde in geringen Anteilen das Signal der Zielverbindung **22** beobachtet, jedoch stellte der weitaus größere Teil das *in situ* erzeugte Edukt **A** dar. Das Gemisch enthielt nach Integration der ^{31}P -NMR-Resonanzen ca. 21% des $[\text{Y}(\text{tppm})_3]$ (**22**) und zu ca. 79% das freie Phosphoran **A**.

Die Reaktionsbedingungen des zweiten Syntheseschrittes (Abbildung 24) sind nahezu identisch zu denen der bereits etablierten *in situ*-Methode (vgl. Abbildung 9). Den einzigen Unterschied stellt das in der Reaktionslösung verbliebene Lithiumchlorid dar, welches im ersten Syntheseschritt stöchiometrisch erzeugt wurde. Denkbar ist also eine Aggregation des im zweiten Schritt zugesetzten Phenyllithiums mit dem bereits vorhandenen Lithiumchlorid. Der strukturelle Beweis für das Auftreten solcher Aggregate konnte bereits 1950 von WITTIG *et al.* mit der Kristallisation von $[(\text{PhLi})_2 \cdot \text{LiBr}]$ erbracht werden.⁵¹ Auch TOCHTERMANN beschrieb derartige Phänomene gerade am Beispiel von Phenyllithium.⁵² Es wurde zudem nachgewiesen, dass solchen Aggregaten eine wesentlich geringere Reaktivität zukommt als den salzfreien Lithiumorganylen.^{52,53} Während reines Phenyllithium in THF in dimerer Form vorliegt können in Kombination mit Lithiumhalogeniden höhere Aggregate erreicht werden, die eine deutlich geringere Reaktivität aufweisen.⁵⁴ Ähnliche Desaktivierungseffekte werden auch bei Salzeliminierungsreaktionen mit Phenyllithium beobachtet, in denen Lithiumhalogenide erst während der Reaktion gebildet werden – dies zeigten kinetische Untersuchungen von SCHLOSSER.⁵⁵ Vor diesem Hintergrund kann davon ausgegangen werden, dass in den getesteten Reaktionen zur Darstellung des $[\text{Y}(\text{tppm})_3]$ (**22**) das im ersten Reaktionsschritt gebildete Lithiumchlorid das im zweiten Reaktionsschritt zugesetzte Phenyllithium inhibiert und eine Deprotonierung der *ortho*-Position kinetisch stark gehemmt wird.

Ein zweiter denkbarer Inhibierungsweg verläuft über die Koordination des Lithiumkations an den LEWIS-basischen Ylidkohlenstoff. Der Einfluss dieser Adduktbildung wurde in der Literatur besonders hinsichtlich des Einflusses auf die Reaktivität und Stereoselektivität der P-Ylide in der WITTIG-Reaktion diskutiert.⁵⁶

Hier könnte es in Gegenwart von Phenyllithium und dem Seltenerdmetallhalogenid zu einem Komplexierungsgleichgewicht kommen, in dem die drei LEWIS-Säuren (LiCl, PhLi & [YCl₃(thf)₃]) um die Koordination an die Methylenfunktion konkurrieren. Mit Bildung eines Moleküls der Verbindung **17** werden aus diesem Gleichgewicht ein Äquivalent des Seltenerdmetallhalogenids sowie drei Äquivalente des Phenyllithiums entfernt. Dagegen werden weitere drei Äquivalente Lithiumchlorid gebildet, welche das Gleichgewicht weiter stark zugunsten des lithiumhalogenidkoordinierten P-Ylids verschieben und die Bildung des homoleptischen Komplexes **22** stagniert. Dies steht in Einklang mit der experimentellen Beobachtung – welche zeigt dass nach einem ³¹P-NMR-spektroskopischen Umsatz von ca. 20% die Produktbildung stagniert und das [SE(tppm)₃] neben dem freien P-Ylid **A** vorliegt.

III. ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass das cyclometallierte Triphenylmethylenphosphoran (tppm) in der Lage ist, Kationen der Seltenen Erden in homoleptischen, salz- und solvatreien Komplexverbindungen zu stabilisieren. Über ein komfortables *in situ* Syntheseprotokoll sind Verbindungen des Typs **II** bis hin zu Samarium als größtem Kation darstellbar. Versuche das dreiwertige Kation des Neodyms zu stabilisieren zeigten allerdings, dass hier die Grenze der Stabilisierungsfähigkeit dieses Liganden für homoleptische Komplexe des Typs **II** erreicht wurde.

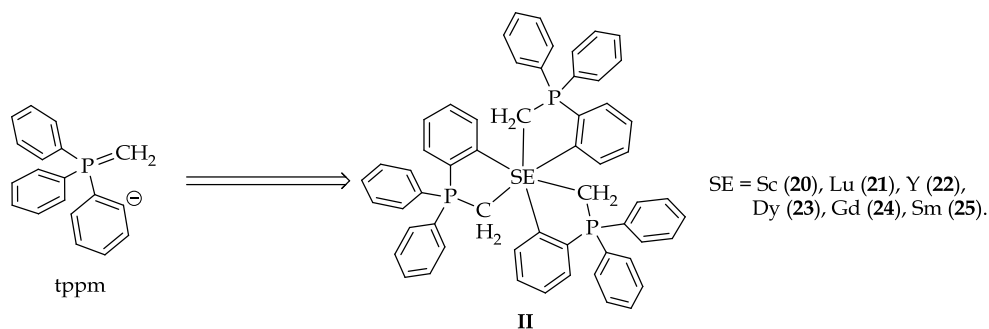


Abbildung 25: der tppm-Ligand und das Strukturmotiv Typ **II**.

Die Verbindungen **20** – **25** konnten strukturell sowie im Falle der diamagnetischen Verbindungen **20** – **22** und der schwach paramagnetischen Verbindung **25** NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Sie stellen thermisch stabile, gut handhabbare kristalline Substanzen dar, die unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur über Monate lagerbar sind.

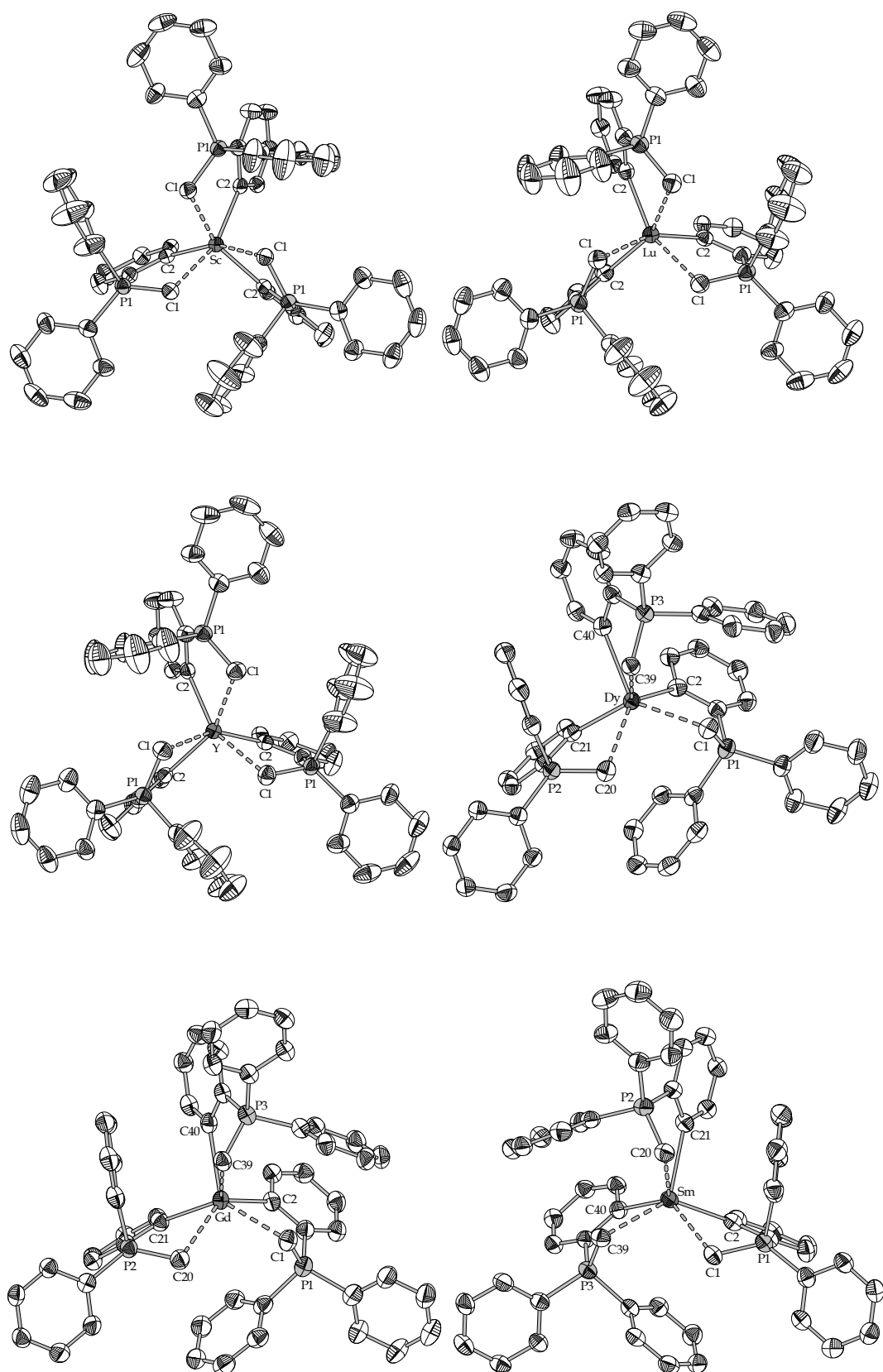


Abbildung 26: Molekülstrukturen der Verbindungen 20 – 25 (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Synthese erfolgt über die *in situ* Deprotonierung des Triphenylmethylidenphosphoran mit Phenyllithium in Gegenwart der thf-solvatisierten Trichloride der entsprechenden Seltenen Erden (vgl. Abbildung 27). Durch dieses Protokoll konnte gewährleistet werden, dass eine rasche intramolekulare Zersetzungsreaktion, wie sie für das Li(tppm) bekannt ist durch die sofortige Koordination an das Seltenerdmetallkation unterbunden wird.^{21,22}

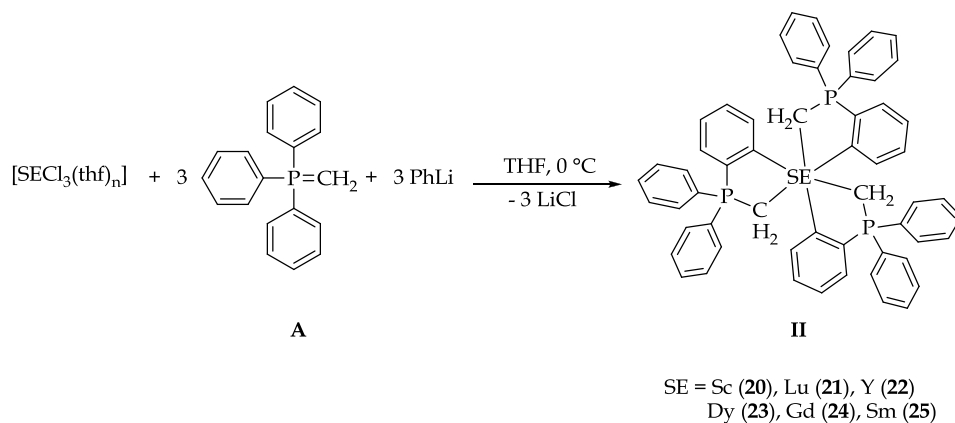


Abbildung 27: Allgemeines Syntheseprotokoll zur Darstellung der Verbindungen des Typs **II**.

Weiterhin wurde untersucht, ob eine Synthese ausgehend von dem Triphenylmethylphosphoniumchlorid durch zweifache Deprotonierung des Ligandvorläufers möglich ist. Versuche zu Darstellung des $[\text{Y}(\text{tppm})_3]$ (**22**) zeigten allerdings, dass zwar der erste Deprotonierungsschritt zum P-Ylid **A** problemlos verläuft, die wesentlich weniger azide *ortho*-Position allerdings nur wesentlich langsamer angegriffen wird.

Dies lässt sich zum einen auf die Aggregation des zweiten Äquivalentes Phenyllithium mit dem durch Deprotonierung des Phosphoniumsalzes gebildeten Lithiumchlorids zurückführen. Die Bildung stabiler Aggregate inhibiert die Lithiumbase kinetisch, so dass eine *ortho*-dirigierte Metallierung des Phosphorans nur noch in sehr geringem Maße möglich wird. Zum Anderen konkurrieren die drei LEWIS-Säuren (LiCl , PhLi & $[\text{SECl}_3(\text{thf})_n]$) um die Koordination an den LEWIS-basischen Ylidkohlenstoff. Dieses Gleichgewicht wird mit fortschreitender Bildung des $[\text{SE}(\text{tppm})_3]$ stark zugunsten der Lithiumchlorid-koodinierten Spezies verschoben was nach einem Umsatz von ca. 20% im Falle des Syntheserversuchs von **22** zum Stillstand der Reaktion führt.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Beschreibung der *allgemeinen präparativen Techniken* sowie der *spektroskopischen und analytischen Methoden* erfolgte in KAPITEL I.

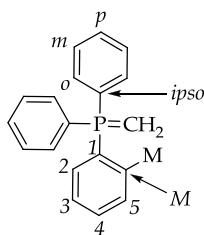


Abbildung 28: Benennung der verschiedenen Aromatenpositionen.

Synthese literaturbekannter Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert beziehungsweise wie gekauft eingesetzt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$,^{7,21} $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_3]\text{Cl}$;⁵⁷ Die THF-Solvate der Seltenerdmetallchloride $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{LuCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{DyCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{GdCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$ & $[\text{NdCl}_3(\text{thf})_2]$ wurden analog der literaturbekannten Protokolle synthetisiert.⁵⁸ Phenyllithium (20%ig in Bu_2O) wurde von der Fa. CHEMETALL bezogen.

Synthese neuer Verbindungen

Die Synthese der homoleptischen Triphenylmethylidenphosphoran-Komplexe wird im Folgenden exemplarisch für $[o\text{-Y}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2)_3]$ (**22**) beschrieben. Die Synthesen sowie das Züchten von Einkristallen der Verbindungen **20** bis **25** erfolgten analog.

$[o\text{-Y}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2)_3]$ (**22**): 206 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.5 mmol) wurden zusammen mit 414 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (1.5 mmol) eingewogen und in 10 mL THF gelöst. Es bildete sich eine gelbe Lösung. Nach 15 Minuten wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und es wurden langsam innerhalb einer Minute 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu_2O , 1.5 mmol) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In regelmäßigen Abständen von einer Stunde wurden Proben von 0.5 mL entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Lösung verfärbte sich zunehmend über orange nach dunkelbraun. Nach sechs Stunden konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit 1 mL Pentan versetzt. Nach Kristallisation bei -30 °C, Abdekantieren und Trocknen im Feinvakuum konnten 288 mg (63%) eines gelben, feinkristallinen Feststoffes isoliert werden.

Durch Übersichten einer gesättigten toluolischen Lösung mit Pentan (Verhältnis 1:1) konnten bei Raumtemperatur für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.76$ (dd, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 9.4$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 0.9$ Hz, CH_2), 6.85 – 6.91 (m, 5H, H_o , H_2), 6.96 – 7.01 (m, 3H, H_p , H_4), 7.32 – 7.38 (m, 5H, H_m , H_3), 8.71 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.1$ (dd, $^1J_{\text{CP}} = 41.1$ Hz, $^1J_{\text{CY}} = 14.3$ Hz, CH_2), 124.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, C_o), 130.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_p), 130.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C_4), 132.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C_2), 132.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_3), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, C_m), 134.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 69.8$ Hz, C_{ipso}), 139.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 112.6$, $^2J_{\text{CY}} = 2.0$ Hz, C_1), 140.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 27.8$ Hz, C_5), 204.1 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 52.8$ Hz, $^1J_{\text{CY}} = 33.4$ Hz, C_Y) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.0$ (d, $^2J_{\text{PY}} = 4.0$ Hz) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Y}$ (914.82 g/mol); *berechnet*: C, 74.84; H, 5.29; *gefunden*: C, 73.19; H, 5.50.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 2970(w, br), 1433(m), 1413(w), 1102(m), 1070(m), 998(w), 868(m), 741(m), 720(m), 690(m), 665(m), 625(m), 520(s), 491(m), 455(m), 433(w), 404(w).

$[\text{o-Sc}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2)_3]$ (**20**): Analog zu **22** wurden 184 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.5 mmol) mit 414 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (1.5 mmol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Nach Rekristallisation wurden 322 mg (74%) eines gelben, feinkristallinen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.01$ (d, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 9.6$ Hz, CH_2), 6.90 – 7.05 (m, 5H, H_o , H_2), 7.29 – 7.35 (m, 3H, H_p , H_4), 7.61 – 7.66 (m, 5H, H_m , H_3), 8.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): 12.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39.2$ Hz, CH_2), 124.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C_o), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C_2), 130.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C_p), 130.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C_4), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, C_m), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, C_3), 134.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 69.2$ Hz, C_{ipso}), 137.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 113.2$ Hz, C_1), 140.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 27.3$ Hz, C_5), (C_{Sc} konnte nicht beobachtet werden) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.5$ (s) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Sc}$ (870.87 g/mol); *berechnet*: C, 78.61; H, 5.56; *gefunden*: C, 78.68; H, 6.05.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 3020(w, br), 2946(w, br), 1480(w), 1434(m), 1414(w), 1102(m), 1073(m), 1027(w), 998(w), 970(w), 931(w), 868(m), 749(m), 737(s), 711(m), 691(s), 630(m), 532(m), 513(s), 452(s), 434(m), 412(m).

$[o\text{-Lu}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2)_3]$ (**21**): Es wurden 249 mg $[\text{LuCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.5 mmol) mit 414 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (1.5 mmol) unter den für **22** beschriebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Es wurden nach Rekristallisation 345 mg (69%) des gelben, kristallinen Produktes erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.73 (d, 1H, $^2J_{\text{HP}}$ = 9.6 Hz, CH_2), 6.87 – 6.92 (m, 5H, H_o , H_2), 6.98 – 7.07 (m, 3H, H_p , H_4), 7.28 – 7.34 (m, 5H, H_m , H_3), 8.66 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 17.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 40.0 Hz, CH_2), 124.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, C_o), 130.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.5 Hz, C_p), 130.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, C_4), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.0 Hz, C_2), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.6 Hz, C_3), 134.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.2 Hz, C_m), 134.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 69.9 Hz, C_{ipso}), 139.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 112.1 Hz, C_1), 141.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 27.6 Hz, C_5), 211.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 52.7 Hz, C_{Lu}) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 31.8 (s) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Lu}$ (1000.88 g/mol); *berechnet*: C, 66.40; H, 4.83; *gefunden*: C, 66.44; H, 5.50.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 3011(w, br), 2949(w, br), 1434(m), 1412(w), 1174(w), 1113(w), 1099(m), 1070(m), 1027(w), 998(w), 979(w), 927(m), 868(m), 730(m), 712(m), 691(s), 627(w), 558(w), 512(s, br), 464(m), 447(m), 408(m).

$[o\text{-Dy}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2)_3]$ (**23**): Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von 225 mg $[\text{DyCl}_3(\text{dme})_2]$ (0.5 mmol) mit 414 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (1.5 mmol) in THF analog der für **22** beschriebenen Reaktionsbedingungen. Die Reaktionszeit betrug sechs Stunden. Nach Umkristallisieren wurden 351 mg (71%) des gewünschten Produktes isoliert.

Elementaranalyse $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Dy}$ (988.41 g/mol); *berechnet*: C, 69.26; H, 4.98; *gefunden*: C, 69.63; H, 5.25.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 2947(w, br), 1433(m), 1102(w), 1069(w), 1026(w), 997(w), 921(w), 871(w), 742(w), 716(m), 691(s), 625(w), 521(s), 492(m), 456(w), 439(w), 404(w).

$[o\text{-Gd}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CH}_2)_3]$ (**24**): Analog zu **22** wurden 222 mg $[\text{GdCl}_3(\text{dme})_2]$ (0.5 mmol) mit 414 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (1.5 mmol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit betrug sechs Stunden. Nach Rekristallisation wurden 275 mg (56%) der gelben, kristallinen Zielverbindung erhalten.

Elementaranalyse $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{P}_3\text{Gd}$ (983.16 g/mol); *berechnet*: C, 69.63; H, 4.92; *gefunden*: C, 60.14; H, 4.63.

IR-Spektroskopie (v/cm^{-1}): 2968(w, br), 1433(m), 1413(w), 1102(m), 1068(m), 1026(w), 997(w), 913(w), 872(m), 741(m), 720(m), 690(s), 624(m), 519(s), 489(s), 455(m), 437(m).

[*o*-Sm(C₆H₄(C₆H₅)₂P=CH₂)₃] (**25**): Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von 200 mg [SmCl₃(thf)₂] (0.5 mmol) mit 414 mg (C₆H₅)₃P=CH₂ (1.5 mmol) in THF analog der für **22** beschriebenen Reaktionsbedingungen. Die Reaktionszeit betrug drei Stunden. Nach Umkristallisieren wurden 376 mg (77%) der Verbindung **25** isoliert.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (d, 2H, ²J_{HP} = 8.1 Hz, CH₂), 6.55 – 6.60 (m, 4H, H_o), 6.69 – 6.82 (m, 7H, H_m, H_p), 7.01 – 7.05 (m, 1H, H₃), 7.71 – 7.77 (m, 1H, H₄), 8.01 – 8.05 (m, 1H, H₂), 12.48 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.3 Hz, H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 20.6 (d, ¹J_{CP} = 98.9 Hz, CH₂), 124.5 (d, J = 13.1 Hz), 129.9 (d, J = 1.7 Hz), 131.6 (d, J = 9.1 Hz), 132.6 (d, J = 9.6 Hz), 132.5 (d, J = 70.0 Hz), 134.2 (d, J = 19.6 Hz), 140.6 (d, J = 113.4 Hz), 142.4 (d, J = 27.7 Hz), (C_{Sm} konnte nicht beobachtet werden) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 26.0 (s, br) ppm.

Elementaranalyse C₅₇H₄₈P₃Sm (976.27 g/mol); berechnet: C, 70.12; H, 4.96; gefunden: C, 69.90; H, 4.87.

IR-Spektroskopie (ν/cm⁻¹): 2969(w, br), 1433(m), 1130(w), 1103(m), 1069(w), 1026(w), 997(w), 872(m), 741(m), 721(m), 691(s), 656(m), 624(m), 517(s), 490(s), 454(m), 431(m), 414(m).

Syntheseversuch von Verbindung 22 ausgehend von [(C₆H₅)₃P-CH₃]Cl (A): 206 mg [YCl₃(thf)₃] (0.5 mmol) wurden zusammen mit 469 mg [(C₆H₅)₃P-CH₃]Cl (1.5 mmol) eingewogen und in 15 mL THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und es wurden langsam 1.5 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu₂O, 3 mmol) zugetropft. Während der Zugabe verfärbte sich die eingangs farblose Suspension zunehmend gelb. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine klare gelbe Lösung erhalten, die langsam auf Raumtemperatur gebracht und für 24 Stunden gerührt wurde. Nach zwei Stunden Reaktionszeit konnte durch Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie eine selektive Deprotonierung des Eduktes zu Triphenylmethylidenphosphoran (δ_P = 21.5 ppm) nachgewiesen werden. Die weitere Reaktion verlief hingegen unselektiv – es wurden nach 24 Stunden acht Signale ähnlicher Intensität in der ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle beobachtet. Das Signal der Zielverbindung **22** konnte hingegen nicht identifiziert werden.

Syntheseversuch von Verbindung 22 ausgehend von [(C₆H₅)₃P-CH₃]Cl (B): 469 mg [(C₆H₅)₃P-CH₃]Cl (1.5 mmol) wurden in 10 mL THF suspendiert und bei 0 °C langsam mit 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu₂O, 1.5 mmol) versetzt. Es entstand eine klare, gelbe Lösung. Diese wurde langsam zu einer auf 0 °C vorgekühlten Suspension von 206 mg [YCl₃(thf)₃] (0.5 mmol) in 10 mL THF gegeben, wobei sich alle Edukte vollständig lösten. Das Reaktionsgemisch wurde nachfolgend mit weiteren 0.75 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu₂O, 1.5 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In der ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle

konnte die Bildung des gewünschten Produktes **22** in geringen Anteilen von ca. 21% bestätigt werden. Das Hauptsignal ist allerdings dem Zwischenprodukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zuzuordnen.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.2$ (s, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$, 79%), 29.0 (s, br, Verbindung **22**, 21%) ppm.

V. LITERATUR

1. Schmidbaur, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, (12), 907-927.
2. Schleyer, P. V. R.; Clark, T.; Kos, A. J.; Spitznagel, G. W.; Rohde, C.; Arad, D.; Houk, K. N.; Rondan, N. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, (22), 6467-6475; Brinkman, E. A.; Berger, S.; Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, (18), 8304-8310; Braun, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, (4), 430-451; Padwa, A.; Hornbuckle, S. F. *Chem. Rev.* **1991**, 91, (3), 263-309.
3. Fekete, Á.; Nyulászi, L. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 278-284.
4. Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, 94, (5), 1339-1374.
5. Kolodiazny, O. I., *Phosphorus Ylides - Chemistry and Application in Organic Synthesis*. 1 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
6. Schmidbaur, H. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, (2), 62-70.
7. Wittig, G.; Geissler, G. *Ann. Chem.* **1953**, 580, (1), 44-57.
8. Reif, W.; Grassner, H. *Chem. Ing. Tech.* **1973**, 45, (9-10), 646-652.
9. Kaupp, G.; Frey, H.; Behmann, G. *Chem. Ber.* **1988**, 121, (12), 2135-2145.
10. Levy, L. A.; Sashikumar, V. P. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, (10), 1760-1763.
11. Choi, P. C.; Morris, J. H. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1984**, (10), 2119-2125.
12. Gurskii, M. E.; Pershin, D. G.; Mikhailov, B. M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, (1), 17-23.
13. Pellet, M.; Huet, F.; Conia, J. M. *J. Chem. Res., Synop.* **1982**, 9, 248-249.
14. Macomber, D. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, (3), 331-341.
15. Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Uson, A.; Jones, P. G.; Freire Erdbruegger, C. *Organometallics* **1987**, 6, (8), 1778-1780; Hoover, J. F.; Stryker, J. M. *Organometallics* **1988**, 7, (9), 2082-2084; Mandal, S. K.; Ho, D. M.; Orchin, M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, (3), 313-331; Gruetzmacher, H.; Pritzkow, H. *Organometallics* **1991**, 10, (4), 938-946; Werner, H.; Schippel, O.; Wolf, J.; Schulz, M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, (1-2), 149-162; Crespo, O.; Concepción Gimeno, M.; Jones, P. G.; Laguna, A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, (1), 89-95; de Araújo Felix, L.; de Oliveira, C. A. F.; Kross, R. K.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernandez, M. Z.; Longo, E.; Sensato, F. R. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, (2), 203-212; Schaper, F.; Geyer, A.; Brintzinger, H. H. *Organometallics* **2002**, 21, (3), 473-483; Bernardi, F.; Bottoni, A.; Miscione, G. P. *Organometallics* **2003**, 22, (5), 940-947; Li, X.; Wang, A.; Wang, L.; Sun, H.; Harms, K.; Sundermeyer, J. *Organometallics* **2007**, 26, (6), 1411-1413.
16. Schumann, H.; Reier, F. W. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, (1), 21-27.
17. Schumann, H.; Reier, F.-W.; Palamidis, E. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, (3), C30-C32; Schumann, H.; Reier, F. W.; Dettlaf, M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, (3), 305-310.
18. Schumann, H.; Reier, F. W. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, (1), C10-C12.
19. Corey, E. J.; Kang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, (17), 4724-4725; Schaub, B.; Jenny, T.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, (37), 4097-4100; Corey, E. J.; Kang, J.; Kyler, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, (5), 555-558.
20. Schaub, B.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, (13), 1623-1626.
21. Korth, K., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **1999**.
22. Korth, K.; Sundermeyer, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, (29), 5461-5464.
23. Watson, P. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, (6), 276-277.
24. Booi, M.; Deelman, B. J.; Duchateau, R.; Postma, D. S.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, 12, (9), 3531-3540.
25. Kaska, W. C.; Reichelderfer, R. F.; Prizant, L. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, (1), 97-103.
26. Clark, G. R.; Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, (1), C17-C19.
27. Caballero, C.; Chávez, J. A.; Göknur, Ö.; Löchel, I.; Nuber, B.; Pfisterer, H.; Ziegler, M. L.; Albuquerque, P.; Eguren, L.; Korswagen, R. P. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, (3), 329-354.
28. Steiner, M.; Grutzmacher, H.; Pritzkow, H.; Zsolnai, L. *Chem. Commun.* **1998**, (2), 285-286.
29. Park, J. H.; Koh, J. H.; Park, J. *Organometallics* **2001**, 20, (9), 1892-1894.
30. Kurras, E.; Rosenthal, U.; Mennenga, H.; Oehme, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, (10), 854-855.
31. Schmidt, S., *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2002**.
32. Hillesheim, N. S., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2011**.
33. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 150, 29-75.

34. Rufanov, K. A.; Muller, B. H.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *New J. Chem.* **2006**, 30, (1), 29-31; Booi, M.; Kiers, N. H.; Heeres, H. J.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, (1-2), 79-86; Wayda, A. L.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1985**, 4, (8), 1440-1444.
35. Wayda, A. L.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Organometallics* **1984**, 3, (6), 939-941.
36. Petrov, A. R., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2008**.
37. Thomas, O., *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2008**.
38. Petrov, A. R.; Rufanov, K. A.; Harms, K.; Sundermeyer, J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, (7-8), 1212-1218.
39. Petrov, A. R.; Thomas, O.; Harms, K.; Rufanov, K. A.; Sundermeyer, J. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, (25-26), 2738-2746.
40. Bart, J. C. J. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* **1969**, 350-365.
41. Schmidbaur, H.; Herr, R.; Riede, J. *Chem. Ber.* **1984**, 117, (7), 2322-2327.
42. Putzer, M. A.; Bartholomew, G. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, (11), 1777-1778.
43. Luo, Y.; Baldamus, J.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (43), 13910-13911.
44. Schumann, H.; Albrecht, I.; Reier, F.-W.; Hahn, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, (7), 522-523.
45. Rausch, M. D.; Foust, D. F.; Rogers, R. D.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, (3), 241-248.
46. Rufanov, K. A.; Spannenberg, A. *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, (1), 32-34.
47. Gao, W.; Cui, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (14), 4984-4991.
48. Lin, G.; Jin, Z.; Zhang, Y.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, (2-3), 307-313.
49. Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *Organometallics* **1985**, 4, (1), 112-119; Radu, N. S.; Buchwald, S. L.; Scott, B.; Burns, C. J. *Organometallics* **1996**, 15, (19), 3913-3915; Niemeyer, M.; Hauber, S.-O. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, (1), 137-140; Rabe, G. W.; Rhatigan, B.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L. *Acta Crystallographica Section E* **2003**, 59, (3), m99-m101; Rabe, G. W.; Zhang-Presse, M.; Riederer, F. A.; Golen, J. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, (23), 7587-7592; Rabe, G. W.; Zhang-Presse, M.; Riederer, F. A.; Yap, G. P. A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, (11), 3527-3533.
50. Wong, W.-K.; Guan, J.; Ren, J.; Shen, Q.; Wong, W.-T. *Polyhedron* **1993**, 12, (22), 2749-2751.
51. Wittig, G. *Angew. Chem.* **1950**, 62, (9-10), 231-236.
52. Tochtermann, W. *Angew. Chem.* **1966**, 78, (7), 355-375.
53. Huisgen, R.; Mack, W. *Chem. Ber.* **1960**, 93, (2), 332-340.
54. Reich, H. J.; Green, D. P.; Medina, M. A.; Goldenberg, W. S.; Gudmundsson, B. Å.; Dykstra, R. R.; Phillips, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, (29), 7201-7210; Rathman, T.; Bailey, W. F. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, 13, (2), 144-151.
55. Schlosser, M.; Ladenberger, V. *Chem. Ber.* **1967**, 100, (12), 3877-3892.
56. Reitz, A. B.; Nortey, S. O.; Jordan, A. D.; Mutter, M. S.; Maryanoff, B. E. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, (17), 3302-3308; Tamura, R.; Saegusa, K.; Kakihana, M.; Oda, D. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, (12), 2723-2728; Cristau, H.-J. *Chem. Rev.* **1994**, 94, (5), 1299-1313.
57. Shen, Y.; Qiu, W. *Synthesis* **1987**, 1987, (01), 42-43.
58. Willey, G. R.; Woodman, T. J.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1997**, 16, (19), 3385-3393; Baisch, U.; Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Conti, R.; Labella, L.; Marchetti, F.; Quadrelli, E. A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, (5), 1538-1548.

KAPITEL IV:

CHEMIE DES ORTHO-METALLIERTEN TRIPHENYLCYCLOPENTADIENYLIDENPHOSPHORANS

I. EINLEITUNG	135
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	137
Lithiierungsversuche des Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans	137
Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit Seltenerdmetallalkylen	145
Synthese kationischer Spezies	153
Syntheseversuche von Phenyl- sowie Benzyl-Derivaten	155
III. ZUSAMMENFASSUNG	157
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	160
Synthese literaturbekannter Verbindungen	160
Synthese neuer Verbindungen	161
[<i>o</i> -LiC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ P=C ₅ H ₄] (21)	161
[LiCH ₂ (C ₆ H ₅) ₂ P=C ₅ H ₄] (22)	161
[<i>a</i> -LiC ₄ H ₈ (C ₆ H ₅) ₂ P=C ₅ H ₄] (23)	162
[Lithium-9-Cyclopentadienyl-9-phosphafluoren] (24)	162
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (25) (A)	162
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (25) (B)	162
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (25) (C)	163
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃)][B(C ₆ F ₅) ₄] (26)	163
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (27) (A)	164
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (27) (B)	164
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (27) (C)	164
[$\eta^1:\eta^5$ - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)P(C ₆ H ₅) ₂ Lu(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (28) (A)	165

Syntheseversuche weiterer Verbindungen des ortho-metallierten Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans	166
$[\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (28) (B).....	166
$[\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	166
$[\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	166
$[\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	166
V. LITERATUR.....	167

I. EINLEITUNG

Durch WITTIGs Vorarbeiten auf dem Gebiet der für die Olefinsynthese einsetzbaren Phosphorylide motiviert, stießen RAMIREZ *et al.* 1956 auf der Suche nach neuen Reagenzien für die Bindungsmetathese auf ein außerordentlich stabiles Derivat eines P-Ylids - das Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran.¹⁻³ Es zeigt eine ungewöhnliche hohe Stabilität in Substanz sowie in Lösung. Diesen Umstand und das hohe Dipolmoment von 7.0 D deuteten RAMIREZ *et al.* schon kurz nach der Veröffentlichung als Hinweis auf die ausgesprochen starke Ladungstrennung in diesem Ylid.² Im Gegensatz zu nicht stabilisierten Phosphoryliden reagiert dieses Derivat selbst bei erhöhten Temperaturen nicht mit Ketonen.³

Allgemein wird die Reaktivität von Phosphoryliden durch die Stabilisierung der negativen Ladung des Kohlenstoffatoms in der Ylid-Form beeinflusst. Im Falle des RAMIREZ-Ylids wird dies durch das Ausbilden eines aromatischen Systems realisiert. Anhand theoretischer Rechnungen wurde ein Verhältnis der Ylen:Ylid-Struktur von 20:80 vorausgesagt.⁴ Auch ¹³C-NMR-spektroskopische Messungen zeigten für den Ylidkohlenstoff eine außergewöhnlich starke Verschiebung zu hohem Feld und eine ¹J_{CP}-Kopplung wie sie üblicherweise für aliphatische, phosphorgebundene Kohlenstoffatome gefunden wird, was auf den vergleichsweise hohen Einfachbindungscharakter der P-C-Bindung hindeutet.⁵ Die kristallographische Analyse dieses P-Ylids und die hieraus ermittelte P-C-Bindungslänge sowie die über die C-C-Bindungsabstände des Cyclopentadienylrestes bestimmte Delokalisierung der π -Elektronen bestätigen dieses Verhältnis.

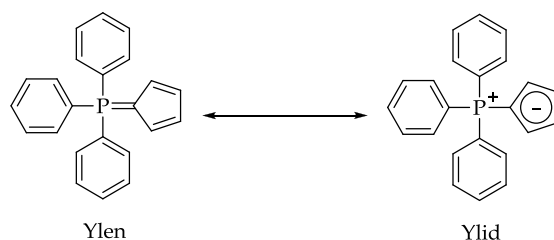


Abbildung 1: Ylen-Ylid-Mesomerie des RAMIREZ-Ylids.

Die von RAMIREZ *et al.* beschriebene Synthese dieser Verbindung geht von der zweifachen Bromierung von Cyclopentadien und anschließender Umsetzung mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin aus. Die nachfolgende Deprotonierung mit wässriger Natronlauge setzt ein Äquivalent Triphenylphosphin frei und liefert das Phosphoran A.²

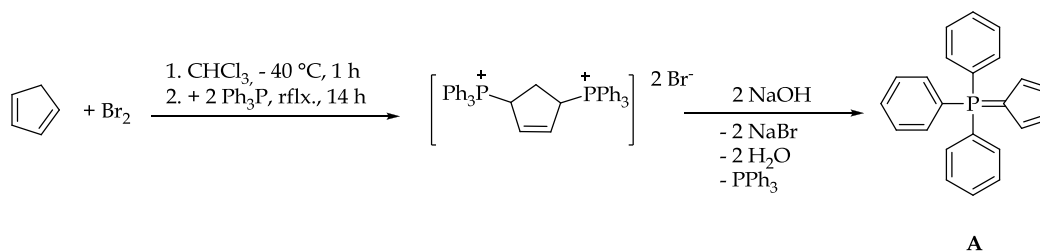


Abbildung 2: Synthese des Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans **A** nach RAMIREZ.²

Durch den hohen Anteil der Ylid-Struktur und der daraus resultierenden hohen Elektronendichte des Cyclopentadienylrestes können an dem Fünfring eine Vielzahl elektrophiler Substitutionsreaktionen vorgenommen werden. In Abhängigkeit des Elektrophils wird ähnlich zu Pyrrol eine Substitution an der α - oder β -Position des Ringes beobachtet.⁶

Das RAMIREZ-Ylid fand zudem rasch Anwendung in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle. Schon bald nach der Publikation postulierte WILKINSON die Existenz von Halbsandwichkomplexen der Art $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) als analoge Verbindungen zu den Aren-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]$, welche sich erfolgreich synthetisieren ließen.⁷ Die Chemie dieser Komplexe sowie deren Struktur wurden hingegen erst einige Jahre später untersucht.^{8,9} Es folgten kurz darauf Berichte über die kationischen Carbonylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ des Mangans und Rheniums,¹⁰ sowie des kationischen Cobaltkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{Co}(\text{CO})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$.^{11,12} Sukzessive wurden weitere Verbindungen des Eisens,⁹ Rutheniums,¹³ Rhodiums,¹⁴ Nickels,¹⁵ Palladiums,^{16,17} Platins¹⁷ und Quecksilbers beschrieben.^{11,18} Die Versuche, definierte Komplexe von Metallhalogeniden zu erhalten, mündeten jedoch in der Regel in schlecht löslichen Substanzen mit teilweise undefinierter Zusammensetzung.¹⁹ Ein ausführlicher Überblick über die Koordinationschemie des RAMIREZ-Ylids und auch anderer Cyclopentadienylidenphosphorane wurde 2008 von BROWNIE verfasst.²⁰

Obwohl das RAMIREZ-Ylid durch seine sowohl dem Cyclopentadienyl- als auch dem Aren-Liganden ähnlichen Eigenschaften einen attraktiven Liganden darstellt, wurde seit Beginn der 80er Jahre nur noch sehr spärlich über die Koordinationschemie dieser Verbindung berichtet. Ein Grund dafür stellt vermutlich die durch die schlechte Löslichkeit des RAMIREZ-Ylids und dessen Komplexen bedingte, schlechte Analysierbarkeit der Verbindungen dar.²¹ Obwohl die Organometallchemie der Seltenen Erden stark von dem Cyclopentadienyl-Liganden und dessen Derivaten geprägt ist,²² fand das RAMIREZ-Ylid in diesem Bereich bisher keinerlei Anwendung. Auch über die *ortho*-Metallierung eines Aromaten in dieser Verbindung wurde nicht berichtet.

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Lithiierungsversuche des Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans

Anionische Liganden in ihrer lithiierten Form sind in der Organometallchemie der Seltenen Erden etablierte Synthesevorläufer für Komplexverbindungen. Zudem ist aufgrund des breiten Spektrums der verfügbaren Lithiierungsreagenzien und deren gut untersuchter Reaktivität bezüglich Nukleophilie und Basizität eine feine Abstimmung auf das Substrat möglich. *Ortho*-metallierte Derivate des Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans (RAMIREZ-Ylid) sind bisweilen nicht literaturbekannt. Daher wurden erste grundlegende Versuche zur Metallierung der *ortho*-Position mit verschiedenen Lithiumbasen unternommen.

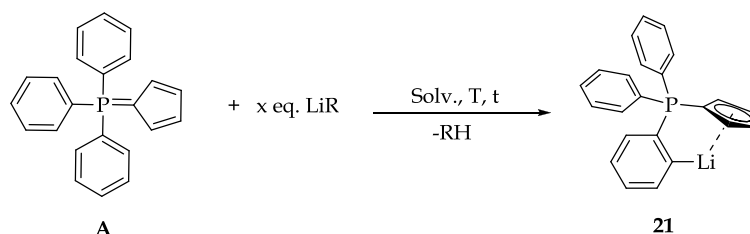


Abbildung 3: Allgemeiner Reaktionspfad zu dem *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylid.

Wie sich in den vorausgegangenen Kapiteln herausgestellt hat, stellt Phenyllithium für die *ortho*-Metallierung eines Aromaten in Triphenylphosphoranen das Reagenz der Wahl dar. Es wurden zusätzlich weitere kommerziell verfügbare Lithiumorganyle getestet. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Reagenzien und Reaktionsbedingungen der gemäß Abbildung 3 durchgeführten Reaktionen.

Tabelle 1: Übersicht der Reagenzien und Reaktionsbedingungen der Metallierungsversuche von **A** durch verschiedene Lithiumorganyle (Äquivalente bezogen auf **A**).

Reaktion	LiR	Äquivalente	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit
1	PhLi	1.1	Et ₂ O	0 °C	5 h
2	PhLi	1.1	Et ₂ O	RT	12 h
3	PhLi	1.5	Et ₂ O	RT	48 h
4	PhLi	1.1	THF	0 °C	3 h
5	PhLi	1.5	THP	RT	3 h
6	<i>t</i> BuLi	1.2	Hexan	RT	24 h
7	MeLi	1.1	Et ₂ O	RT	24 h
8	<i>n</i> BuLi	1.1	Et ₂ O	RT	24 h

Für die Reaktionen 1-8 wurde das Phosphoran **A** in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und die Suspension auf die angegebene Temperatur

gebracht. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch mit der entsprechenden Menge des jeweiligen Lithiumorganyls versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet. Wurde kein weiterer Umsatz mehr festgestellt wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Tabelle 2 liefert eine Übersicht der durch Integration der ^{31}P -NMR-Spektren ermittelten Zusammensetzungen.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Rohprodukte aus den Reaktionen 1-8 (Anteile durch Integration der ^{31}P -NMR-Spektren bestimmt).

Reaktion	Anteil Edukt (A) ($\delta_{\text{P}} = 11.7 \text{ ppm}$)	Anteil Verbindung 14 ($\delta_{\text{P}} = 14.5 \text{ ppm}$)	Anteil weiterer Substanzen / δ_{P}
1	50%	50%	---
2	18%	82%	---
3	52%	48%	---
4	---	---	100% 24 / -17.3 ppm
5	---	---	100% 24 / -17.3 ppm
6	100%	---	---
7	---	5%	95% 22 / 21.1 ppm
8	47%	---	53% 23 / 16.3 ppm

Das einfach *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid (**21**) zeigt im Vergleich zu dem Edukt ($\delta_{\text{P}} = 11.7 \text{ ppm}$) im ^{31}P -NMR-Spektrum eine leicht zu tiefem Feld verschobene Resonanz bei $\delta_{\text{P}} = 14.5 \text{ ppm}$, was sich mit der Entschirmung des ^{31}P -Kerns durch das LEWIS-azide Lithiumkation erklären lässt. Einen eindeutigen Hinweis auf Verbindung **21** kann das ^1H -NMR-Spektrum liefern. Substituierte, *ortho*-metallierte Aromaten zeigen für das dem Metallatom benachbarte Proton ein Dublett in einem chemischen Verschiebungsbereich von 8-9 ppm. Die Aufspaltung resultiert hier aus der gewöhnlichen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu dem nächsten aromatischen Proton.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der beigefarbenen Rohprodukte der Reaktionen 1-3 zeigen neben der Resonanz des Eduktes das Signal des angestrebten Produktes bei 14.5 ppm. Im gleichen Verhältnis wird im ^1H -NMR-Spektrum stets ein weiterer Signalsatz beobachtet, der das beschriebene, charakteristische tieffeldverschobene Dublett aufweist. Im Falle der Lithiumverbindung **21** erscheint dieses bei einer Verschiebung von 8.13 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.3 Hz. Die Resonanzen der α - und β -Protonen des Cyclopentadienylrestes sind im Vergleich zu dem nicht metallierten Ylid deutlich zu hohem Feld verschoben und finden sich in Form von breiten Singulets bei 6.43 sowie 6.32 ppm wieder. Dies deutet auf einen stärkeren Anteil der Ylidstruktur in Verbindung **21**, also auf eine stärkere Ladungstrennung zwischen dem Phosphoratom und dem Cyclopentadienylrest hin. Diese wird vermutlich durch eine zusätzliche Koordination des Cyclopentadienylrestes an das Lithiumkation hervorgerufen und stützt damit die in Abbildung 3 postulierte Struktur von **21**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde die Resonanz des lithiumgebundenen Kohlenstoffatoms nicht beobachtet. Die chemischen

Verschiebungen der den α - und β -Kohlenstoffatomen zugehörigen Resonanzen werden nur marginal von der Koordination des Lithiums beeinflusst. Versuche, die erhaltene Mischung der Verbindungen **A** und **21** durch Waschen beziehungsweise Umkristallisieren zu trennen, scheiterten aufgrund der überaus schlechten Löslichkeit beider Verbindungen in den gängigen organischen Solventien.

Da eine Trennung von Edukt und Produkt nicht erreicht werden konnte, wurde versucht durch die Verwendung von THF die Reaktivität des Phenyllithiums zu steigern und damit quantitativen Umsatz zu erreichen (Reaktion 4). Das gewünschte Produkt **21** wurde in diesem Fall allerdings nicht beobachtet (vgl. Abbildung 4).

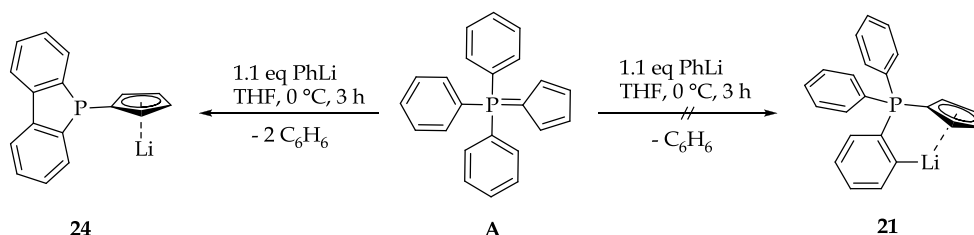


Abbildung 4: Reaktion des RAMIREZ-Ylids mit Phenyllithium in stark koordinierenden Lösungsmitteln.

Als Folge der reaktivitätssteigernden Wirkung des Lösungsmittels auf Lithiumorganyle unterliegt Verbindung **21** unter den gegebenen Bedingungen einer schnellen intramolekularen Zersetzungsreaktion zu **24** (Abbildung 5).

Der eingangs erfolgten Deprotonierung der *ortho*-Position folgt aufgrund der Aktivierung durch THF der intramolekulare Angriff des Phenylanions auf einen benachbarten Aromaten. Verbindung **21** wird demnach unter diesen Bedingungen nur als Zwischenstufe durchlaufen. Die nachfolgende Eliminierung von Benzol führt zu der Reduktion des Phosphoratoms und resultiert in dem Lithiumphosphanylcyclopentadienid **24**. Ähnliche Ringschlussreaktionen wurde bereits in der Literatur beobachtet.²³ Auch im eigenen Arbeitskreis fand K. KORTH eine analoge Reaktion am Beispiel der Deprotonierung des Triphenylmethylenphosphorans unter ähnlichen Bedingungen.²⁴

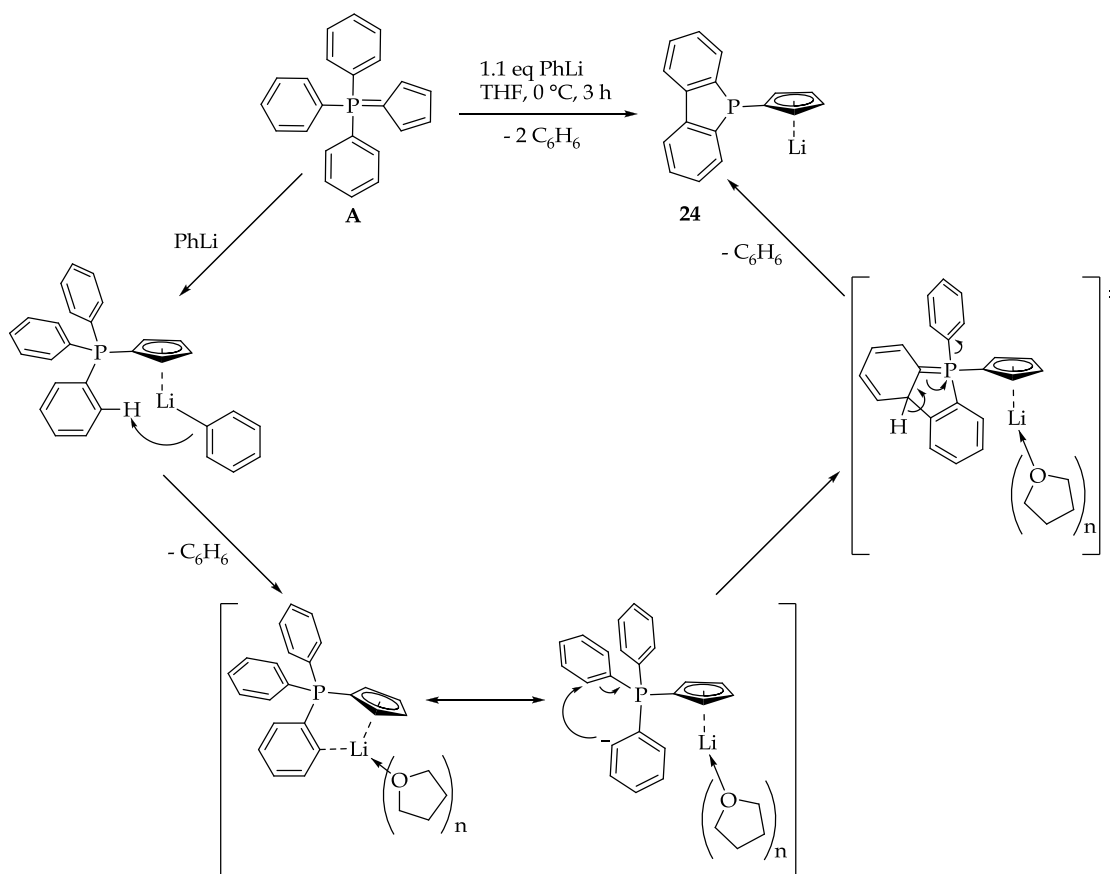


Abbildung 5: Postulierter Mechanismus der intramolekularen Zersetzungsreaktion von **21**.

Das Lithiumphosphanylcyclopentadienid **24** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Signal bei -17.3 ppm auf. Damit befindet sich die Resonanz in einem ähnlichen Verschiebungsbereich wie das literaturbekannte $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ ($\delta_{\text{P}} = -18.8$ ppm).²⁵ Das Protonenspektrum zeigt für die Cp-Protonen ein Multipllett bei 6.03 ppm. Eine Überlagerung der Signale der α - und β -Protonen des Cyclopentadienylrestes wurde auch im Falle des $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ beobachtet. Die aromatischen Protonen des Phosphafluorens zeigen vier Resonanzen mit gleichem Integral im typischen Aromatenbereich (vgl. Abbildung 6). Im EI-Massenspektrum konnte nach Hydrolyse das protonierte Phosphan mit einer Masse von $m/z = 248.08$ nachgewiesen werden. Ein analoges Ergebnis lieferte die Reaktion 5 in THP unter gleichen Bedingungen.

Durch Rekristallisation aus Diethylether konnte das Lithiumphosphanylcyclopentadienid **24** in NMR-spektroskopischer Reinheit gewonnen werden.

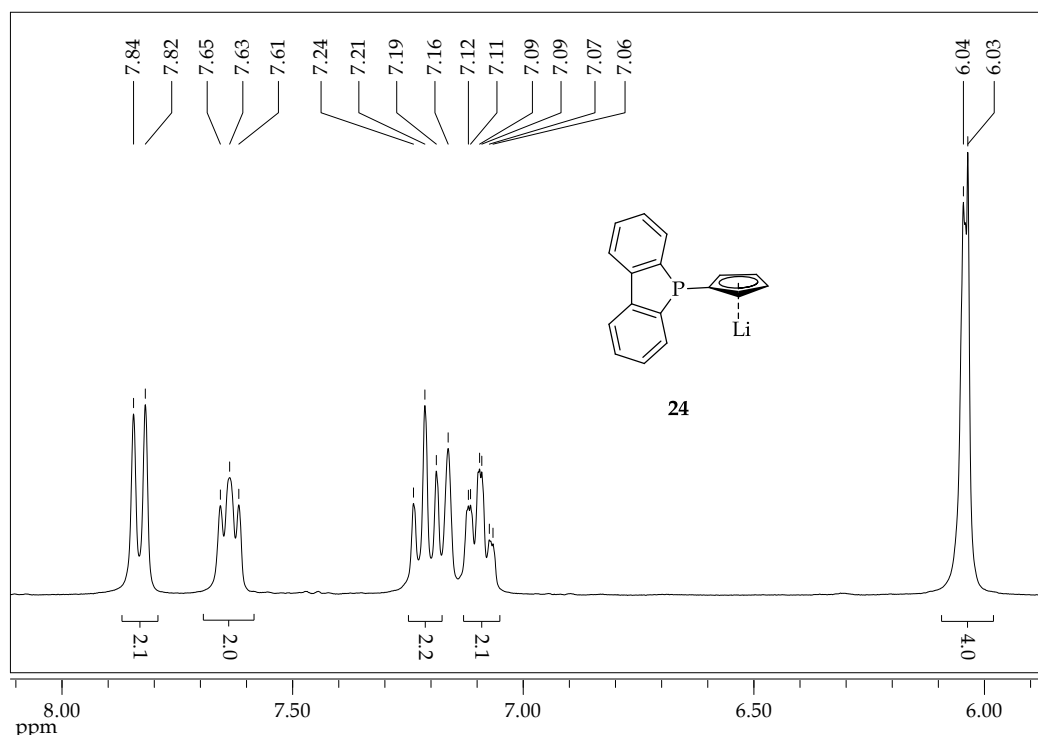


Abbildung 6: Protonenspektrum des Lithiumphosphanylcyclopentadienids **24**.

Die Umsetzung 6 (s. Tabelle 1) von **A** mit *tert*-Butyllithium in Hexan führte aufgrund der unter diesen Bedingungen überaus schlechten Löslichkeit des RAMIREZ-Ylids zu keiner Reaktion. Die analoge Reaktion in Diethylether verlief hingegen unselektiv – es wurden drei Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet, die sich zum einen dem Edukt **A** (45%) und zum anderen der Verbindung **21** (48%) zuordnen ließ. Das dritte Signal (17.2 ppm, 7%) konnte in diesem Fall nicht zugeordnet werden.

Aus Reaktion 7 (vgl. Tabelle 1), der Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit Methyllithium in Diethylether bei Raumtemperatur, konnte das Substitutionsprodukt **22** mit 82%iger Ausbeute isoliert werden. Durch Substitution einer Phenylgruppe durch das Methylanion und der angeschlossenen Deprotonierung des eingeführten Methylsubstituenten bildet sich das Lithiumsalz **22**. Derartige Substitutionsreaktionen sind für Triphenylphosphorane hinreichend bekannt.²⁶ Die dimere Struktur wurde aufgrund von bereits im eigenen Arbeitskreis strukturell charakterisierten, analogen Verbindungen postuliert.^{27,28} Auch die Molekülstruktur von Verbindung **23** untermauert diese Annahme (vgl. Abbildung 9).

Das Lithiumsalz **22** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 21.0$ ppm auf und liegt damit im Verschiebungsbereich vergleichbarer Verbindungen, etwa $\text{LiCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}_5\text{Me}_4$ (**C**): $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 22.3$ ppm; $\text{LiCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$ (**D**): $\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 19.9$ ppm.²⁷ Die Protonen der Methylengruppe von **15** zeigen in C_6D_6 ein Dublett bei 0.02 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz). Verbindung

C und D weisen vergleichbare Signale auf (C: 0.15 ppm, $^2J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz; D: 0.05 ppm, $^2J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz).²⁷

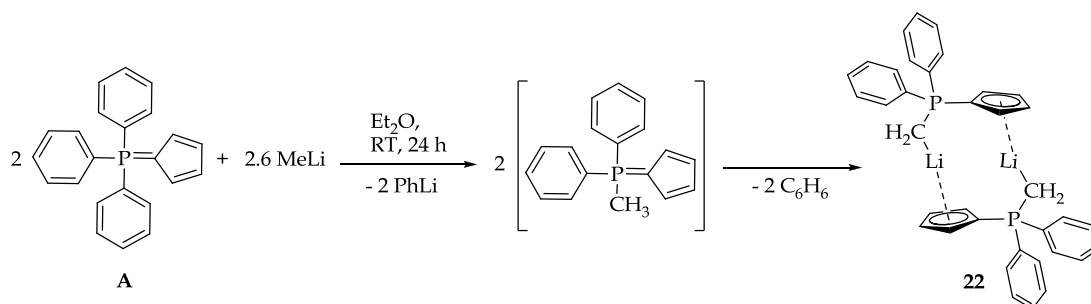


Abbildung 7: Bildung des $\text{LiCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (**22**) aus den RAMIREZ-Ylid durch nukleophile Substitution an dem Phosphoratom.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird für den Methylenkohlenstoff ein breites Dublett bei -5.1 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 38.5$ Hz) gefunden, was ebenfalls gut mit den Resonanzen der Vergleichsverbindungen übereinstimmt.²⁷

Auf diesem alternativen Wege der nukleophilen Substitution am RAMIREZ-Ylid lässt sich in zwei Stufen ausgehend von Cyclopentadien und Triphenylphosphin das von BROWNIE *et al.* beschriebene Methylidiphenylcyclopentadienylidenphosphoran beziehungsweise dessen Lithiumsalz **22** in guten Ausbeuten synthetisieren.²¹

Die analoge Umsetzung 8 (vgl. Tabelle 1) des Phosphorans **A** mit *n*-Butyllithium lieferte das α -lithiierte Substitutionsprodukt **23**. Die Reaktion verlief jedoch nicht mit der gleich hohen Selektivität wie mit Methyllithium – das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte neben dem Signal des Produktes **23** bei 15.7 ppm (40%) zwei weitere, breite Resonanzen bei 16.4 (27%) und 17.5 ppm (33%), die sich nicht zuordnen ließen. Da **23** jedoch als Dimer recht gut kristallisiert, lies sich diese Komponente aus dem Gemisch isolieren.

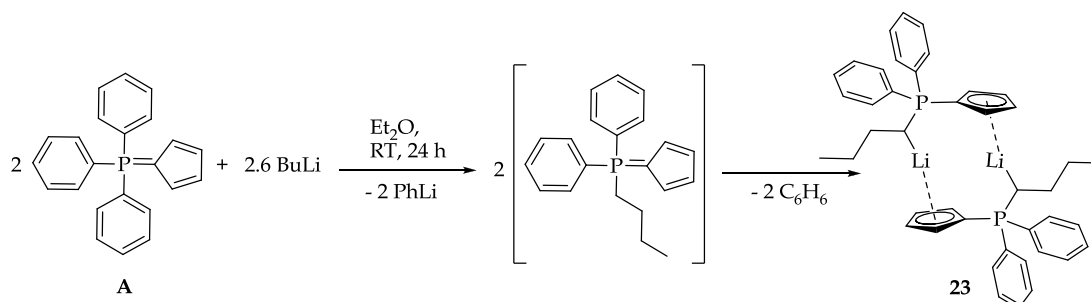


Abbildung 8: Bildung des $\alpha\text{-LiC}_4\text{H}_8(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (**23**) aus dem RAMIREZ-Ylid durch nukleophile Substitution an dem Phosphoratom.

Diskussion der Molekülstruktur von 23

Aus Diethylether bei Raumtemperatur wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Verbindung **23** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Molekülstruktur des Dimers ist in Abbildung 9 dargestellt.

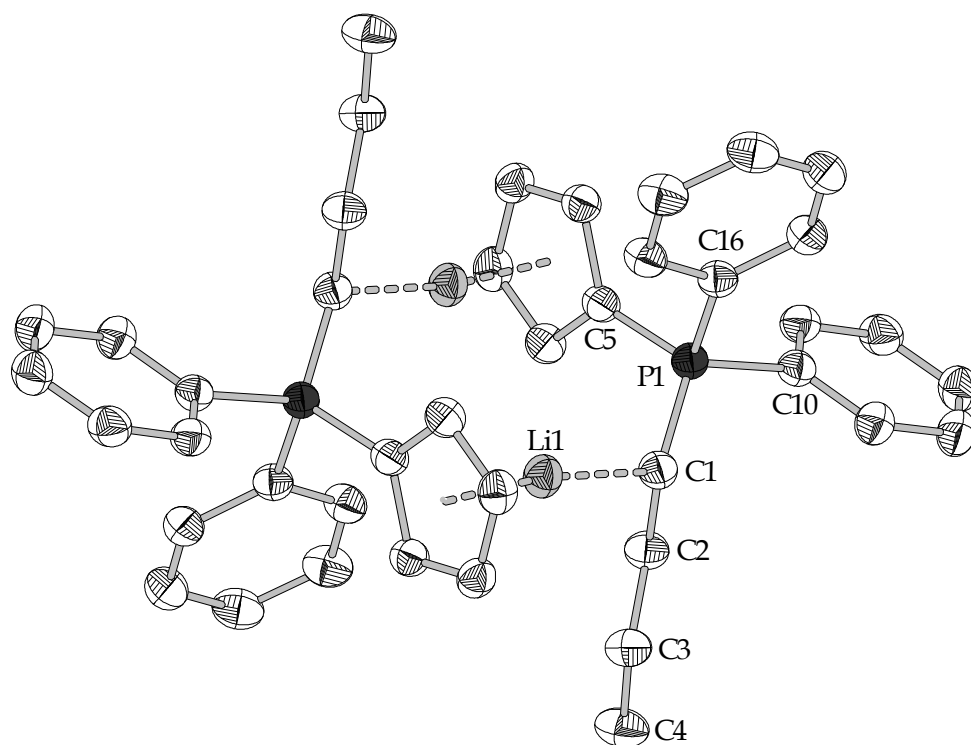


Abbildung 9: Molekülstruktur von *a*-LiC₄H₈(Ph)₂P=C₅H₄ (**23**, Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3: Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in ° der Verbindung **23**.

<i>a</i> -LiC ₄ H ₈ (Ph) ₂ P=C ₅ H ₄ (23)			
C1-Li1	2.119(4)	P1-C1-Li1	119.2(5)
Cp _{Zentr.} -Li1	1.877(1)	C2-C1-Li1	109.7(2)
C1-P1	1.727(2)	C1-Li1-Cp _{Zentr.}	172.0(3)
C5-P1	1.767(2)	C1-P1-C5	115.9(0)
C10-P1	1.824(2)	C16-P1-C10	106.8(0)
C16-P1	1.809(2)	ΣC1	342.4

Das *a*-LiC₄H₈(Ph)₂P=C₅H₄ (**23**) liegt in der Festkörperstruktur, wie bereits für die analoge Verbindung **C** gefunden wurde, als inversionssymmetrisches Dimer vor. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von den vier Substituenten koordiniert. Während der C16-P1-C10-Winkel, mit 106.8(0)° im Vergleich zum erwarteten Wert leicht gestaucht ist, ist der C1-P1-C5-Winkel, mit dem die ylidischen Kohlenstoffatome an das Phosphoratom gebunden sind mit 115.9(0)° leicht

aufgeweitet. Dies lässt sich als Folge der dimeren Struktur der Verbindung **23** und der daraus resultierenden Ringspannung des Systems interpretieren. Ähnliche Phänomene werden in literaturbekannten Lithiumphosphoniumdiyliden (**E**, Abbildung 10) beobachtet und wurden bereits ausführlich diskutiert.²⁹ Eine vergleichbare Verzerrung wird auch in Verbindung **C** und **D** wiedergefunden.

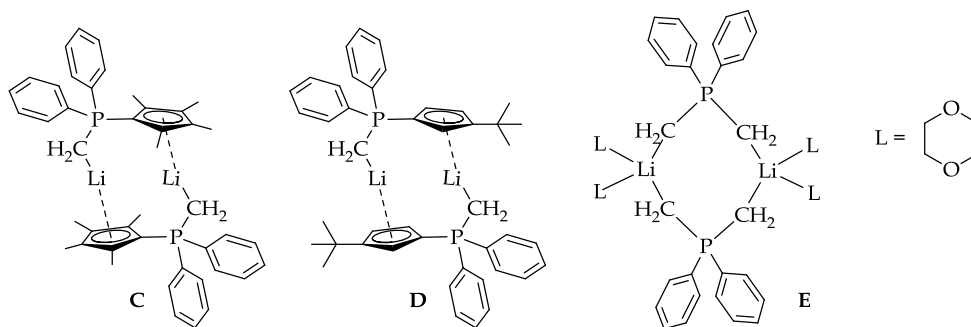


Abbildung 10: Dimere Phosphoniumdiylide **C**, **D** & **E** (Ausgewählte Bindungslängen & -winkel für **C**: Li-Cp_{Zentr.}: 1.866(2) Å, 1.847(2) Å; Li-CCH₂: 2.112(3) Å, 2.091(3) Å; P-C_{Cp}: 1.762(2) Å, 1.768(3) Å; P-CCH₂: 1.724(2) Å, 1.726(2) Å; Cp_{Zentr.}-Li-CCH₂: 167.7(1)°, 163.8(1)°; **D**: Li-Cp_{Zentr.}: 1.880(4) Å, 1.912(3) Å; Li-CCH₂: 2.099(4) Å, 2.106(4) Å, P-C_{Cp}: 1.774(2) Å, 1.763(2) Å; P-CCH₂: 1.726(2) Å, 1.708(3) Å; Cp_{Zentr.}-Li-CCH₂: 172.5(2)°, 165.2(2)°; **E**: Li-CCH₂: 2.22(2) Å, 2.18(2) Å, 2.16(2) Å, 2.14(2) Å, CCH₂-P-CCH₂: 114.5(4)°, 112.8(5)°).²⁹

Die verbrückende Lithiumatome weisen einen Abstand von 2.119(4) Å von der Methylengruppe auf (C1-Li1). Der Cp_{Zentroid}-Li1-Abstand beträgt 1.877(1) Å. Beide Bindungslängen sind vergleichbar mit den in den Verbindungen **C** und **D** gefundenen Abständen (vgl. Abbildung 10). Der Bindungswinkel um das Lithiumatom (Cp_{Zentroid}-Li1-C1) beträgt 172.0(3)° - die leichte Abweichung von den idealer Weise zu erwartenden 180° ist vermutlich der durch die dimere Struktur verursachten Spannung des Systems zuzuschreiben. Auch die Verbindungen **C** und **D** weisen mitunter starke Abweichungen auf (vgl. Abbildung 10). Die Tatsache, dass keine weiteren Donorliganden an das Lithiumzentrum koordinieren spricht für eine sehr gute elektronische sowie sterische Absättigung des Kations durch die zwei ylidischen Gruppen. Die Bindungslänge zwischen dem Phosphoratom und den zwei verschiedenen ylidischen Kohlenstoffatome belaufen sich auf 1.727(2) Å (C1-P1) und 1.767(2) Å (C5-P1). Die nahezu identische Länge dieser beiden Bindungen deutet auf eine vergleichbare Bindungssituation zu den beiden Substituenten hin. Die Länge der C5-P1-Bindung ist zudem gut mit der C_{Cp}-P-Bindung des freien Ph₃P=C₅H₄ (1.718(2) Å) zu vergleichen, woraus zu schließen ist, dass die Ylid-Bindung nicht signifikant von der Koordination des LEWIS-aziden Lithiumkations beeinflusst wird.⁴ Die Winkelsumme um das ylidischen Kohlenstoffatom C1 in **23** beträgt 342.4°, woraus auf einen erhöhten p-Anteil an der Hybridisierung dieses Kohlenstoffatoms im Vergleich zu nicht metallierten Ylid-Kohlenstoffatomen zu schließen ist.³⁰

Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit Seltenerdmetallalkylen

Da eine Reindarstellung des *ortho*-lithiierten Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans bisher nicht gelang, wurden Versuche der direkten Metallierung mittels Seltenerdmetallorganylen unternommen. Erste Umsetzungen wurden mit $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ im NMR-Maßstab durchgeführt. Die geringen Substanzmengen für die 1:1-Umsetzung wurden an einer Mikrowaage eingewogen, in C_6D_6 aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Der Reaktionsverlauf wurde in regelmäßigen Abständen per 1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachtet.

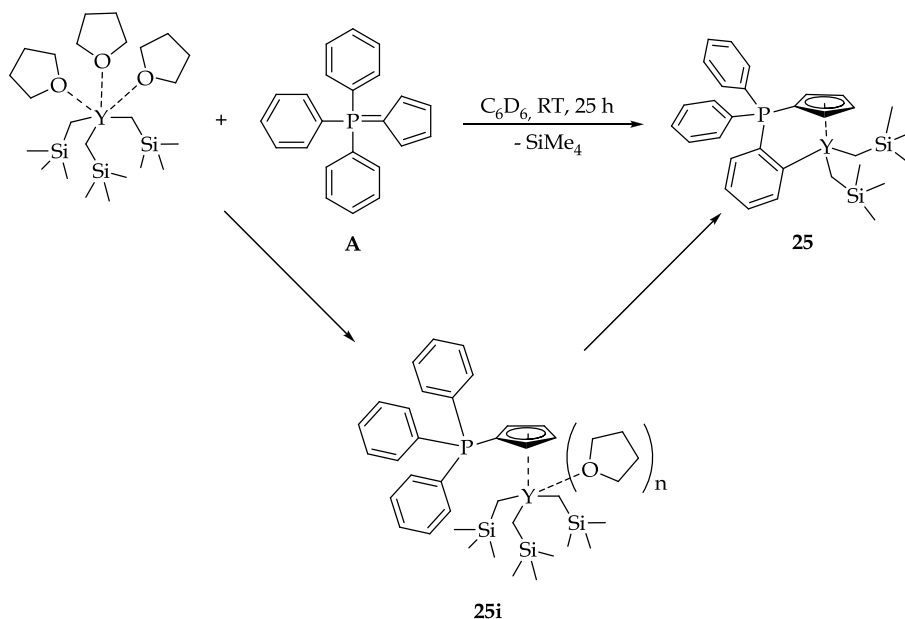


Abbildung 11: Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ im NMR-Maßstab.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann unmittelbar nach Reaktionsbeginn die quantitative Bildung eines neuen Signals bei 15.7 ppm beobachtet werden. Im Protonenspektrum ist zu diesem Zeitpunkt jedoch kein Dublett in dem Bereich zwischen 8 und 9 ppm zu finden, welches auf eine erfolgreiche *ortho*-Metallierung hindeuten würde. Die α - und β -Protonen des Cyclopentadienyl-Restes, die im freien RAMIREZ-Ylid Resonanzen bei 6.73 und 7.23 ppm aufweisen, sind hier jedoch bereits zu hohem Feld verschoben und finden sich bei 6.46 ppm beziehungsweise 6.84 ppm wieder. Dieser Umstand lässt auf eine Präkoordination des Yttriumalkyls an den Cyclopentadienyl-Rest des RAMIREZ-Ylids schließen (vgl. Abbildung 11, **25i**). Wesentlich langsamer hingegen bildet sich durch Eliminierung von Tetramethylsilan aus dem Addukt **25i** der gewünschte Komplex **25**. Ein nahezu quantitativer Umsatz konnte NMR-spektroskopisch nach ungefähr 25 Stunden festgestellt werden. Verbindung **25** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz in Form eines Dubletts bei 13.6 ppm mit einer $^3J_{PY}$ -Kopplung von 2.9 Hz. Während bei $[Y(tppo)_3]$ (**11**) und $[Y(tppm)_3]$ (**22**) davon ausgegangen wurde, dass die P-Y-Kopplung über zwei Bindungen stattfindet, lässt die bemerkenswert kleine Kopplungskonstante der Verbindung **25** vermuten, dass es sich in diesem Fall um

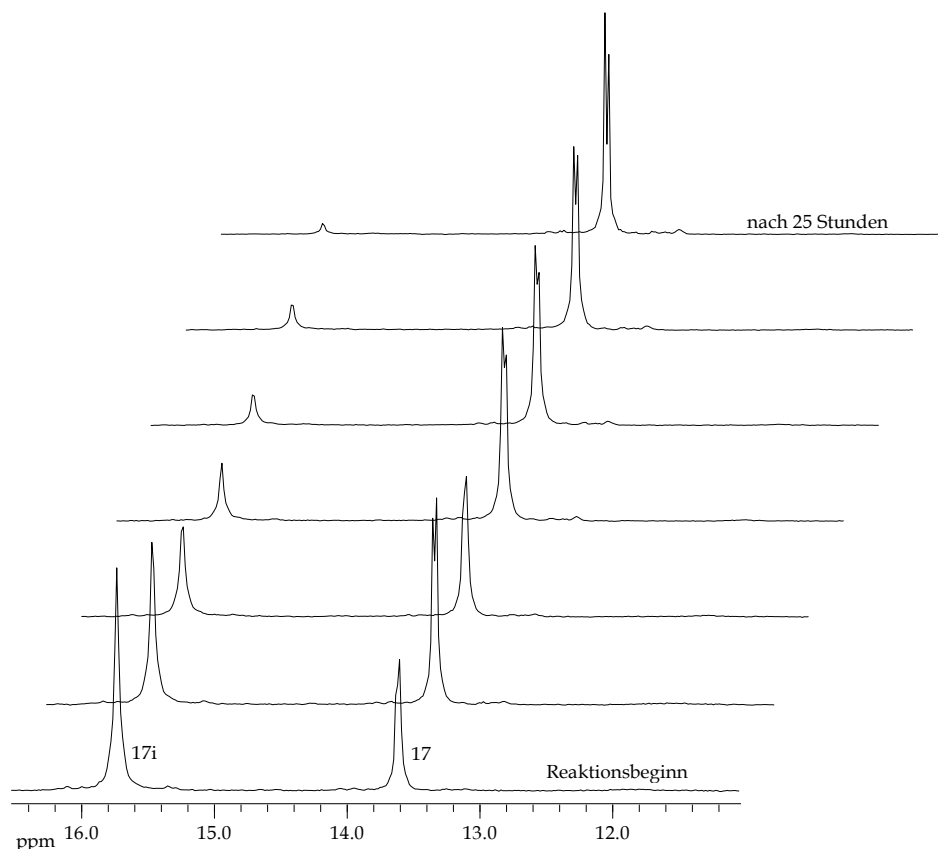


Abbildung 12: Zeitabhängige Darstellung der ^{31}P -NMR-Spektren (121.5 MHz, C_6D_6) der Reaktion im NMR-Maßstab (vgl. Abbildung 11; unten: nach Reaktionsbeginn, oben: nach 25 Stunden).

eine $^3J_{\text{PY}}$ -Kopplung über den Aromaten handelt. $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplungen über einen η^5 -koordinierten Cyclopentadienyl-Rest wurden zudem in der Literatur bisher nicht beobachtet.³¹ Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **25** zeigt bei 8.49 ppm das für einen *ortho*-metallierten Aromaten zu erwartende Dublett ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz). Die α - und β -Protonen des Cyclopentadienyl-Restes sind, wie bereits für das Addukt **25i** beobachtet wurde, im Vergleich zum Edukt zu hohem Feld verschoben und zeigen Resonanzen bei 6.48 ppm beziehungsweise 6.62 ppm. Das Signal der Trimethylsilyl-Gruppen liegt bei 0.32 ppm und die zwei yttriumgebundenen Methylen-Gruppen zeigen eine Resonanz bei -0.35 ppm in Form eines breiten Singuletts. Durch Messungen an höherfrequenten NMR-Spektrometern konnte die Kopplung der Methylenprotonen zu dem Yttriumkern aufgelöst werden ($^2J_{\text{HY}} = 2.4$ Hz). Dass in diesem Fall keine geminale Kopplung der Methylenprotonen zu beobachten ist deutet darauf hin, dass in Verbindung **25** beide Monosyl-Gruppen einem schnellen dynamischen Austausch der Koordinationsstellen unterliegen, so dass die formell diastereotopen Protonen auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur als magnetisch äquivalent erscheinen.

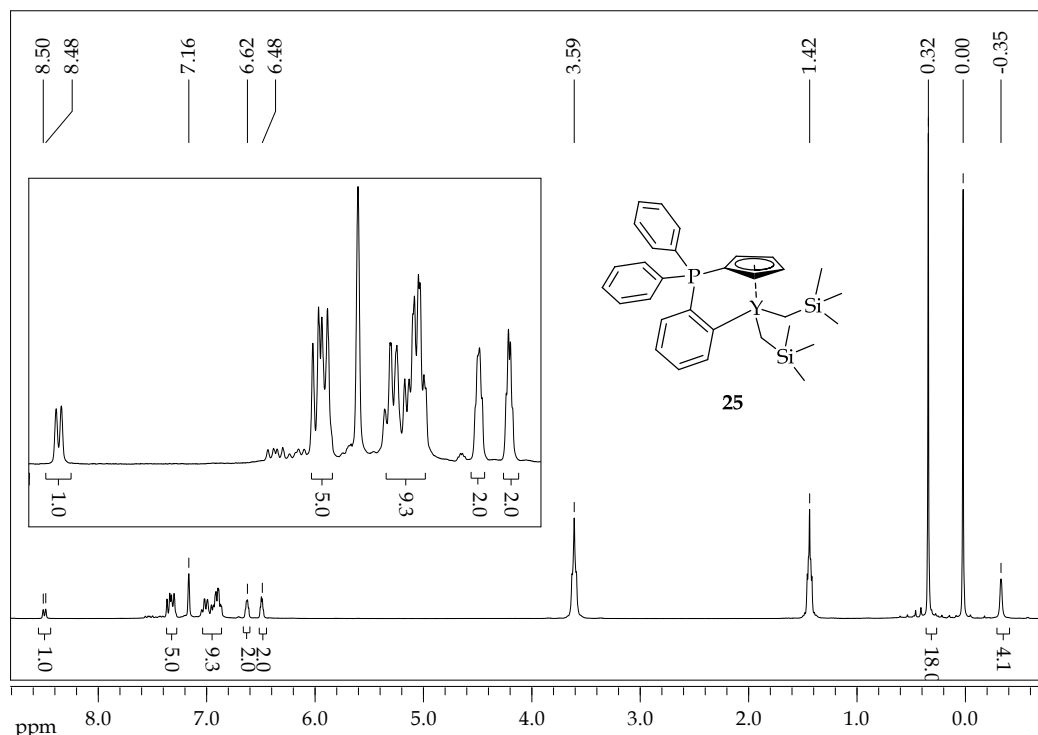


Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **25** (300.1 MHz, C_6D_6 ; Nicht **25** zuzuordnende Signale: 0.00 ppm (SiMe_4), 1.42 & 3.59 ppm (THF)).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **25** zeigt bei 200.0 ppm ein Doppeldublett als Resonanz des yttriumgebundenen Arylkohlenstoffatoms ($^2J_{\text{CP}} = 52.3$, $^1J_{\text{CY}} = 46.6$ Hz). Dies ist ebenfalls ein eindeutiger Beweis für die erfolgreiche *ortho*-Metallierung des RAMIREZ-Ylids. Das Methylenkohlenstoffatom der Alkylgruppen zeigt ein Signal bei 32.3 ppm in Form eines Dubletts ($^1J_{\text{CY}} = 34.5$ Hz) und befindet sich damit in guter Übereinstimmung mit der bei $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ gefundenen Resonanz für dieses Kohlenstoffatom.

Die Darstellung der Verbindung **25** im Labormaßstab erfolgte gemäß der in Abbildung 14 dargestellten Reaktionsfolge. Zunächst wurde das homoleptische Trialkyl des Yttriums *in situ* durch Umsetzung von $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ mit drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ bei 0 °C in Pentan generiert. Nach fünf Stunden Reaktionszeit wurde das gebildete Lithiumchlorid abfiltriert und die Lösung zu einer Suspension von einem Äquivalent von **A** in Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt regelmäßig mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Nach ca. 48 Stunden konnte NMR-spektroskopisch ein quantitativer Umsatz festgestellt werden. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin erneut filtriert und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Verbindung **25** in aliphatischen Lösungsmitteln konnten lediglich 13% der gewünschten Substanz als Feststoff isoliert werden. Die NMR-spektroskopisch reine Substanz zeigte die gleichen Signale, die bereits aus der Reaktion im NMR-Maßstab bekannt waren.

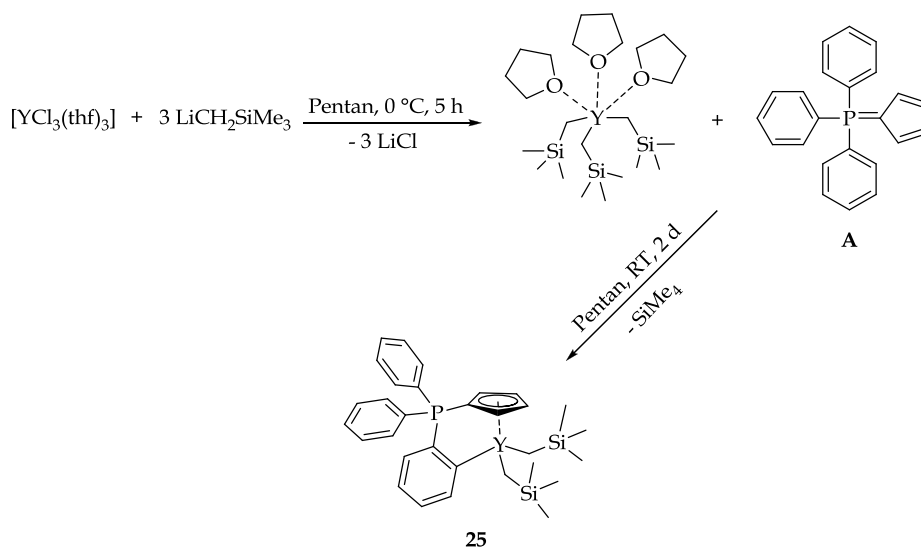


Abbildung 14: Darstellung der Verbindung **25** im Labormaßstab.

Die Synthese der analogen Samarium-Verbindung **27** erfolgte ebenfalls in ersten Versuchen im NMR-Maßstab. Auch hier konnte die sofortige Bildung des Intermediates **27i** ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet werden ($\delta_{\text{P}} = 15.2 \text{ ppm}$), welches sich innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur zu der Zielverbindung **27** umsetzte ($\delta_{\text{P}} = 14.2 \text{ ppm}$).

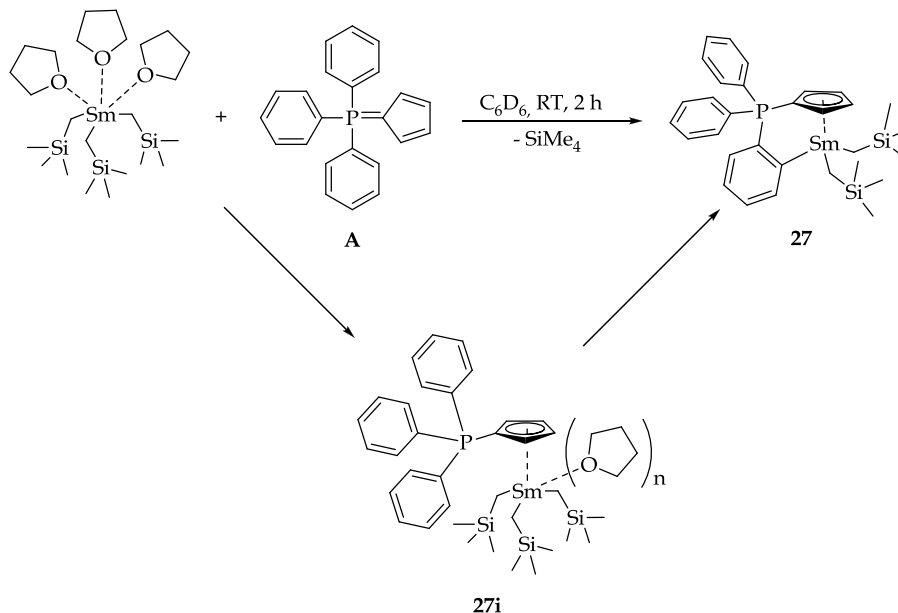


Abbildung 15: Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ im NMR-Maßstab.

Sowohl die ^{31}P -NMR-Resonanz des Adduktes **27i** als auch die der Verbindung **27** zeigen eine für Samarium typische Signalverbreiterung aufgrund des Paramagnetismus'. In dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **27** erfährt das Signal des in *ortho*-Position zu der Samarium-Aryl-Bindung befindlichen Protons einen sehr starken paramagnetischen *Shift* zu hohem Feld. Das Dublett findet sich

in diesem Fall bei einer chemischen Verschiebung von 2.43 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.2 Hz wieder. Das Signal der samariumgebundenen Methylengruppen wird ebenfalls stark durch den Paramagnetismus beeinflusst und ist bei 6.05 ppm in Form eines breiten Singulets zu beobachten. Die Resonanzen der α - und β -Protonen des Cyclopentadienyl-Restes werden weniger deutlich von dem paramagnetischen Samariumatom beeinflusst und finden sich tieffeldverschoben bei 6.97 ppm beziehungsweise bei 7.35 ppm wieder. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist hingegen kein starker paramagnetischer Einfluss zu beobachten. Das samariumgebundene Methylenkohlenstoffatom konnte nur in zweidimensionalen $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -korrelierten Spektren (HMQC) beobachtet werden und zeigt eine Resonanz bei 14.2 ppm. Das ebenfalls samariumgebundene Arylkohlenstoffatom wurde allerdings in keinem Fall beobachtet. Die Signale der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe erscheinen bei 99.0 und 112.3 ppm in Form von verbreiterten Dubletts.

Die Synthese der Verbindung **27** im Labormaßstab erfolgte wie im Falle der analogen Yttriumverbindung **25** durch die Umsetzung des *in situ* generierten, homoleptischen Samariumtrialkyls mit einem Unterschuss des RAMIREZ-Ylids bei 0 °C in Pentan. Durch das theoretische Verhältnis des *in situ* erzeugten Alkylvorläufers und der Verbindung **A** von 1.5:1 wurde sichergestellt, dass eine quantitative Reaktion bezogen auf den Ylidvorläufer stattfinden konnte. Die Bildung des Adduktes **27i** erfolgte umgehend nach Reaktionsstart. Nach ungefähr zwölf Stunden bei 0 °C wurde durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle ein vollständiger Umsatz zu **27** festgestellt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat auf ca. ein Drittel eingengt. Verbindung **27** wurde durch Auskristallisieren bei -30 °C in 14%iger Ausbeute isoliert.

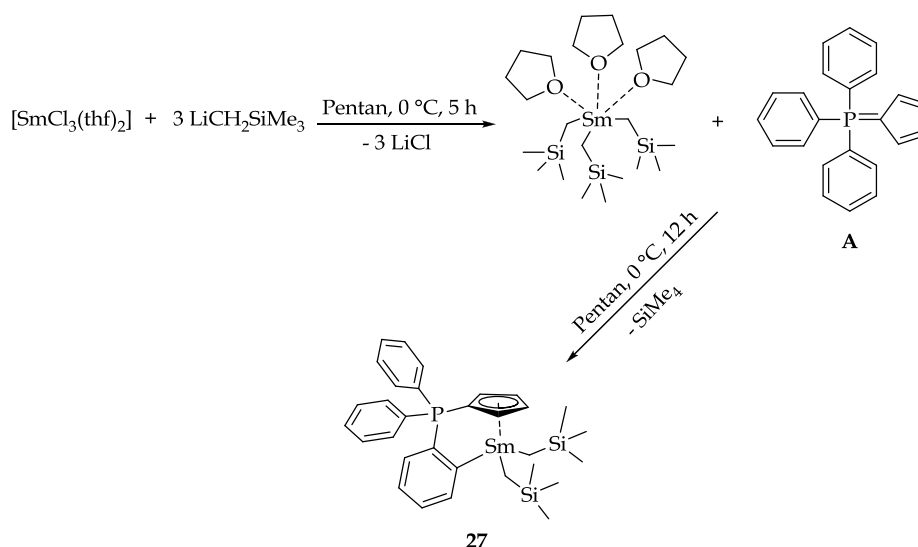


Abbildung 16: Darstellung der Verbindung **27** im Labormaßstab.

Analog zu den Synthesen der Verbindungen **25** und **26** wurde der Versuch unternommen Verbindung **28** ebenfalls zunächst im NMR-Maßstab zu synthetisieren. $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ und das Phosphoran **A** wurden an einer Mikrowaage in stöchiometrischen Mengen eingewogen, in C_6D_6 aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Reaktionskontrolle erfolgte wiederum ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch in regelmäßigen Abständen.

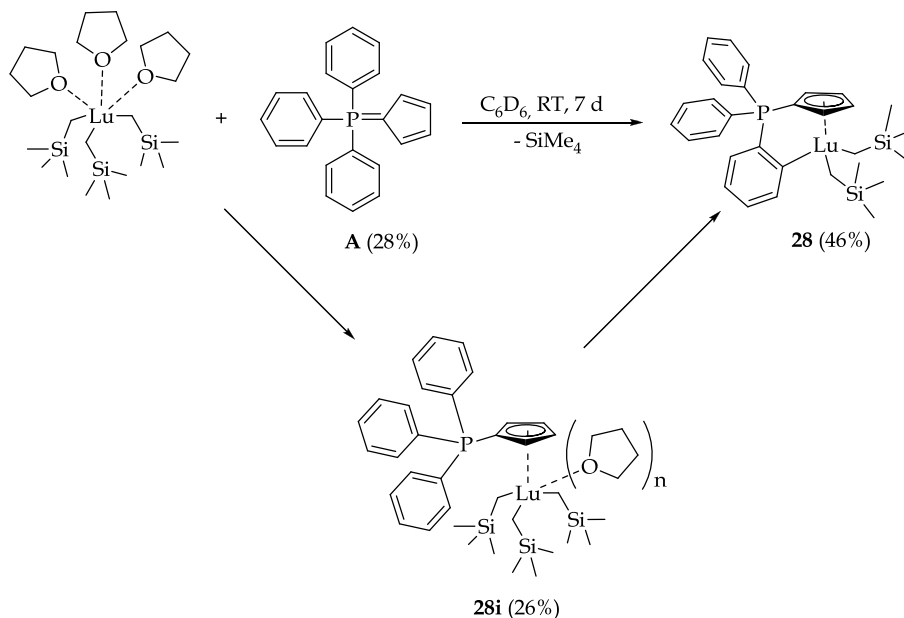


Abbildung 17: Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ im NMR-Maßstab (Prozentangaben beziehen sich auf die durch Integration der ^{31}P -NMR-Resonanzen bestimmte Zusammensetzung des Gemisches nach sieben Tagen).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nach sieben Tagen Reaktionszeit neben der Resonanz des Phosphorans **A** bei 11.7 ppm (28%) zwei weitere Signale. Eines ist dem Intermediat **28i** zuzuordnen (15.7 ppm, 26%) während das Signal bei einer Verschiebung von 13.7 ppm (46%) der Zielverbindung **28** zugeordnet werden kann. Auch das Protonenspektrum spricht dafür, dass diese drei Verbindungen nebeneinander vorliegen. Zudem sind hier die Resonanzen der nicht umgesetzten, homoleptischen Lutetiumneosilyl-Verbindung (-0.82, 0.38, 1.43, 3.56 ppm) zu beobachten. Das Doppeldublett bei 8.44 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HP}} = 0.9 \text{ Hz}$) deutet auf eine erfolgreiche *ortho*-Metallierung des RAMIREZ-Ylids hin. Die zwei Multipletts bei 6.40 und 6.62 ppm sind den α - und β -Cp-Protonen der Verbindung **28** zuzuordnen. Die relativ zu diesen Resonanzen tieffeldverschobenen Signale bei 6.44 und 6.67 ppm stellen Resonanzen der Cp-Protonen des Intermediates **28i** dar. Die diastereotopen Methylenprotonen der zwei Monosylreste des Produktes **28** zeigen zwei Dubletts bei -0.51 und -0.37 ppm mit einer geminalen Kopplung von 11.2 Hz. Das Auftreten dieser zwei separaten Signale spricht für eine starke Einschränkung der Beweglichkeit beider Monosylgruppen. Ein rascher Austausch der beiden Gruppen, wie er im Falle der Verbindung **25** angenommen wurde, findet demnach an dem kleineren Lutetiumatom nicht mehr statt.

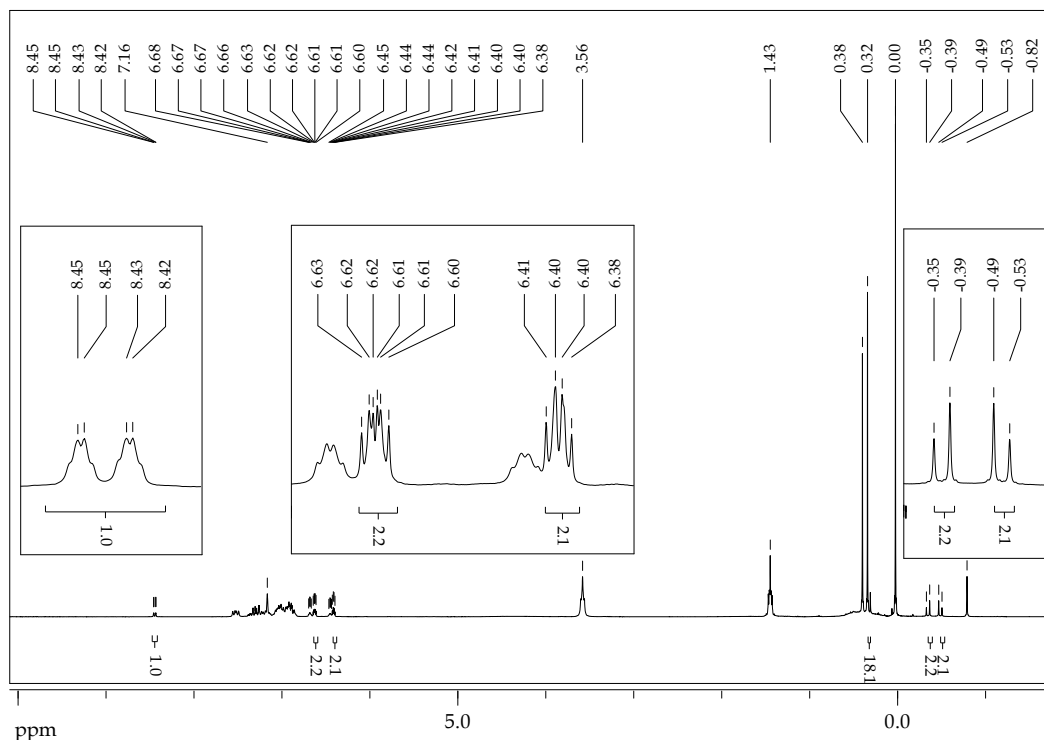


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion im NMR-Maßstab zur Darstellung von **28** (300.1 MHz, C_6D_6 , nach sieben Tagen).

Eine Zuordnung der Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums konnte aufgrund des vorliegenden Substanzgemisches nicht eindeutig erfolgen. Eine NMR-spektroskopisch quantitative Umsetzung zu der Zielverbindung **28** wurde nicht erreicht, da nach sieben Tagen Reaktionszeit der Fortschritt stagnierte. Der Syntheserversuch der Verbindung **28** im Labormaßstab erfolgte analog zu den Verbindungen **25** und **27**. Die Umsetzung von *in situ* generiertem $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ in Pentan bei Raumtemperatur zeigte nach vier Tagen Reaktionszeit lediglich einen Umsatz zu dem Intermediat **28i**.

Die Umsetzung der homoleptischen Monosyl-Verbindung des kleinsten Seltenerdmetalls, Scandium, mit einem Äquivalent des RAMIREZ-Ylids führte in NMR-Versuchen nur zu dem LEWIS-Säure-Base-Addukt der Verbindungen ($\delta_{\text{P}}(\text{C}_6\text{D}_6) = 15.1 \text{ ppm}$). Eine Deprotonierung der *ortho*-Position eines Aryl-Restes des Triphenylphosphorans **A** wurde jedoch nur in Spuren beobachtet (6% nach sieben Tagen, ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelt).

Die versuchte Synthese eines analogen Neodym-Alkyl-Komplexes wurde im Labormaßstab durchgeführt, da ein Isolieren der homoleptischen Neodymtrismonosyl-Verbindung aufgrund thermischer Instabilität nicht möglich ist. $[\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ wurde zu diesem Zweck zunächst *in situ* hergestellt. Die weitere Umsetzung mit dem Phosphoran **A** erfolgte im Gegensatz zu den bisherigen erfolgreichen Synthesen der Verbindungen **25** und **27** aufgrund der zu erwartenden höheren Reaktivität der Alkyl-Verbindung bei 0°C . Die Reaktion

wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden bei 0 °C gerührt und der Reaktionsfortschritt regelmäßig mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie kontrolliert.

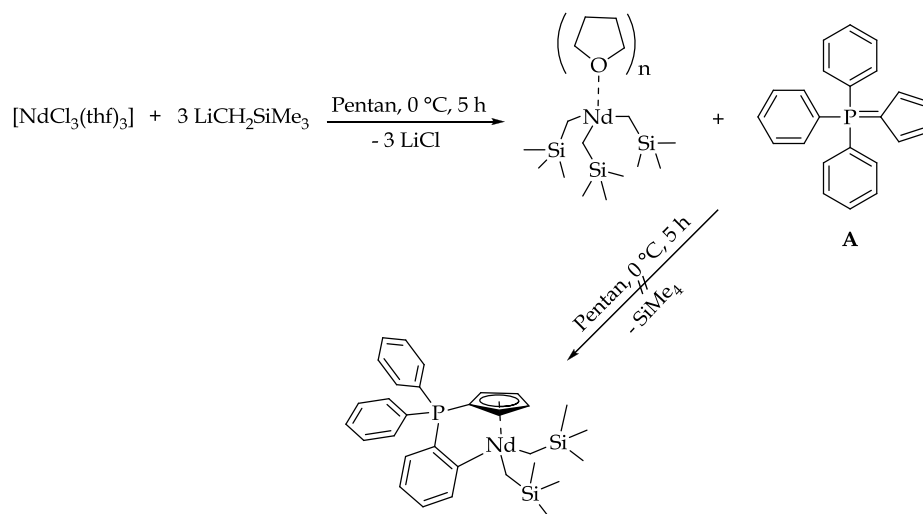


Abbildung 19: Versuchte Darstellung von $[\eta^1\text{-}\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Nd(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse zeigte nach drei Stunden neben dem Signal des RAMIREZ-Ylids eine weitere tieffeldverschobene Resonanz bei 44.8 ppm. Das stark verbreiterte Signal deutete auf eine paramagnetische Verbindung hin. Nach fünf Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum zeigten jedoch lediglich die Signale des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ sowie im Protonenspektrum das Signal des Tetramethylsilans. Aufgrund der hohen thermischen Labilität der Produkte im Reaktionsgemisch wurde von weiteren Syntheseversuchen abgesehen.

In den beschriebenen Versuchen wurden drastische Reaktivitätsunterschiede bei den verwendeten Seltenerdmetall-Alkylverbindungen des Typs $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ ($\text{SE} = \text{Sm, Y, Lu, Sc}$) festgestellt. Die beobachtete, geringere Reaktivität der Alkyle kleinerer Seltenerdmetall-Kationen resultiert einerseits aus dem tendenziell höheren Kovalenzanteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung, wodurch der Bindungsbruch erschwert wird. Hinzu kommt, dass das Metallzentrum durch die Präkoordination des Substrates im Falle der kleinen Kationen eine wesentlich stärkere sterische Absättigung erfährt, wodurch die Konformation für die konzertierte Bindungsmetathese schwerer zugänglich ist.

Synthese kationischer Spezies

Der Versuch Verbindung **25** durch Abstraktion eines Alkylsubstituenten in den kationischen Komplex **26** zu überführen, wurden mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ unternommen. Die Reaktion wurde erneut im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierzu wurde die neutrale Verbindung **25** an einer Mikrowaage eingewogen und in $\text{Tol-}d_8$ aufgenommen. Das Aniliniumsalz wurde separat eingewogen, in $\text{THF-}d_8$ aufgenommen und langsam zu der Lösung des Diäthylkomplexes **25** getropft. Die Geschwindigkeit der Zugabe war in diesem Fall entscheidend für eine selektive Umsetzung zu dem kationischen Komplex **26**. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte bereits nach 15 Minuten einen quantitativen Umsatz an. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte ein Dublett bei 18.2 ppm mit einer $^3J_{\text{PY}}$ -Kopplung von 2.0 Hz beobachtet werden. Die Verschiebung zu tiefem Feld resultiert aus der Entschirmung des Phosphorkerns durch das benachbarte, kationische Metallzentrum.

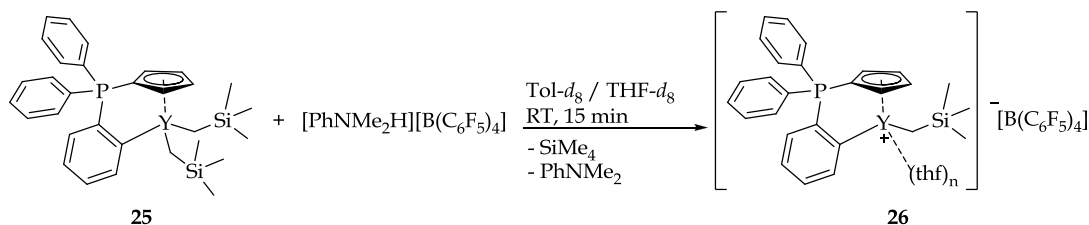


Abbildung 20: Umsetzung der Verbindung **25** zu dem kationischen Komplex **26**.

Das Protonenspektrum zeigt das für die bereits aus der NMR-spektroskopischen Analyse des neutralen Komplexes **25** bekannte Signalmuster. Alle Signale haben eine leichte Verschiebung zu hohem Feld gemein. Das in Nachbarschaft zu der Yttrium-Kohlenstoff-Bindung befindliche Proton zeigt ein Dublett bei 7.68 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.65 \text{ Hz}$). Das Signal dieses Protons in einem Verschiebungsbereich unter 8 ppm wiederzufinden ist zunächst ungewöhnlich, lässt sich allerdings gut mit der starken Entschirmung durch das in räumlicher Nähe befindliche, kationische Metallzentrum erklären. Sowohl die Resonanzen der Cp-Protonen als auch die des Alkylsubstituenten erfahren ebenfalls einen *Shift* zu hohem Feld. Durch den Vergleich der Integrale der Resonanzen des Phosphoran-Liganden mit denen des Monosyl-Restes konnte verifiziert werden, dass nur noch ein Alkylsubstituent in dem Molekül enthalten ist.

Aufgrund der sterisch unzureichenden Absättigung des kationischen Yttriumzentrums ist zu vermuten, dass mindestens ein Äquivalent THF koordiniert ist. Dies wurde in der Regel auch bei strukturell vergleichbaren, literaturbekannten Verbindungen beobachtet und mitunter kristallographisch verifiziert.^{32,33,34} Durch den weiteren Liganden würde bei ausreichender konformeller Stabilität ein Chiralitätszentrum am Yttriumatom erzeugt, und somit die Protonen des Cyclopentadienyl-Restes diastereotop werden. Dadurch wären auch für die vier Positionen des Cp-Rings separate Resonanzen zu erwarten. Das Protonenspektrum

der Verbindung **26** zeigt jedoch zwei breite Singulets bei einer Verschiebung von 6.33 ppm beziehungsweise 6.39 ppm, die jeweils den zwei α - und β -Protonen des η^5 -gebundenen Fünfringes zuzuordnen sind. Demzufolge liegt hier für den Fall dass THF koordiniert ist kein stabiles Enantiomer vor, da der THF-Ligand und die Alkylgruppe vermutlich durch Pseudorotation austauschen. Dies deckt sich mit dem Regelfall der Literatur – hier wird ebenfalls das Auftreten von nur zwei Sets an Cp-Signalen beobachtet.³² Auch Messungen bei -70 °C liefern kein weiter aufgelöstes Signalmuster.³³ Da der überwiegende Anteil des THF in der Probe aus dem deuterierten Derivat bestand, konnte auch anhand einer Verschiebung der THF-Resonanzen nicht verifiziert werden ob der kationische Komplex **26** THF-Liganden enthält. Das ^{13}C -NMR-Spektrum konnte keine weiteren Hinweise liefern, die zur Lösung dieser Fragestellung beitragen. Der allgemeine Vergleich der Kohlenstoffspektren des kationischen Komplexes **26** und der neutralen Verbindung **25** lässt keine signifikanten Verschiebungsdifferenzen erkennen.

Die versuchte Umsetzung der Verbindung **27** mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu einer kationischen Spezies erfolgte im NMR-Maßstab. Verbindung **27** wurde in Toluol- d_8 vorgelegt und sehr langsam mit einer Lösung des Aniliniumborates in THF- d_8 versetzt. Die Reaktionslösung wurde darauffolgend in ein NMR-Röhrchen überführt und die Reaktion per ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die ^{31}P -NMR-Spektren deuteten allerdings auf keine selektive Reaktion hin. Es wurden fünf Resonanzen im Bereich zwischen 11.7 und 19.0 ppm beobachtet. Einzig die Resonanz bei 11.7 ppm konnte dem freien Phosphoran **A** zugeordnet werden.

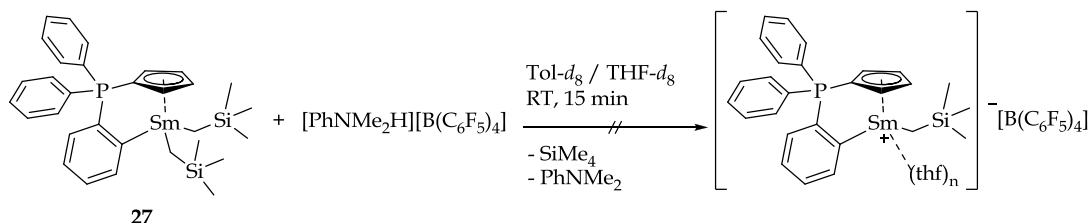


Abbildung 21: Versuch der Darstellung einer kationischen Spezies aus Verbindung **27**.

Weiterhin deutete das Protonenspektrum auf eine vollständige Zersetzung der Ausgangsverbindung **27** hin – der aliphatische Bereich des Spektrums ließ erkennen, dass die Alkyl-Liganden des Eduktes vollständig zu Tetramethylsilan reagierten.

Syntheseversuche von Phenyl- sowie Benzyl-Derivaten

Da mit Yttrium als Zentralatom bereits stabile Alkylverbindungen des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids erhalten werden konnten, wurde der Syntheseversuch von analogen Benzylverbindungen ebenfalls an diesem Beispiel unternommen. Hierzu wurde $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_3]$ mit einem Äquivalent des RAMIREZ-Ylids im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte durch 1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Nach drei Stunden Reaktionszeit wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum sieben nicht zuzuordnende Signale beobachtet. Das Protonenspektrum lieferte keinen weiteren Aufschluss über die stattgefundenen Reaktionen.

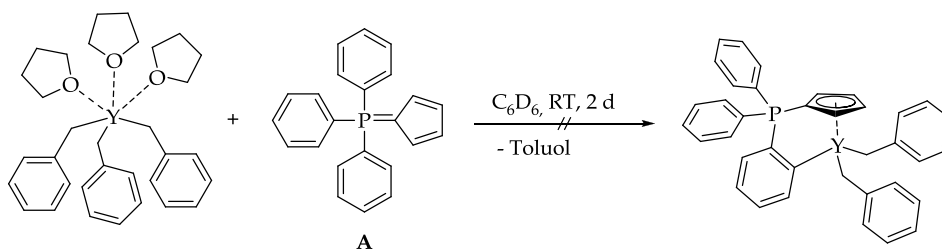


Abbildung 22: Umsetzung von $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_3]$ mit $(C_6H_5)_3P=C_5H_4$ im NMR-Maßstab.

Eine selektive Deprotonierung der *ortho*-Position eines Phenylringes des RAMIREZ-Ylids konnte vermutlich aufgrund unzureichender Basizität des Benzylanions nicht erfolgen.

Da bereits bekannt war, dass eine Deprotonierung des Phosphorans **A** mit Phenyllithium möglich ist, wurde versucht, durch Umsetzung von $[YCl_3(thf)_3]$ und einem Äquivalent des RAMIREZ-Ylids mit drei Äquivalenten Phenyllithium den entsprechenden Phenylkomplex darzustellen (vgl. Abbildung 23).

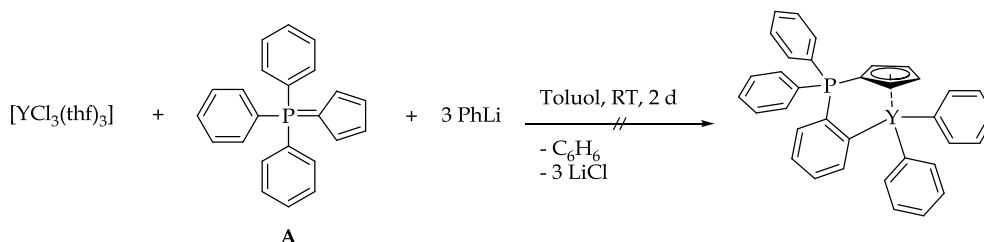


Abbildung 23: Versuchte Darstellung eines Diphenyl-Yttrium-Komplexes des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids.

Die Umsetzung erfolgte in Toluol bei Raumtemperatur. Von polaren Lösungsmitteln wurde aufgrund der möglichen Nebenreaktionen des *ortho*-deprotonierten Ylids abgesehen (vgl. Abbildung 5). Die Reaktionskontrolle erfolgte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie – hier konnte zunächst die Bildung zweier neuer Signale bei 13.7 ppm beziehungsweise 14.8 ppm beobachtet werden. Die Resonanz des Eduktes **A** wurde hingegen nicht mehr beobachtet. Der Verschiebungsbereich

und die Entwicklung der Signalintensitäten lässt eine ähnliche Reaktionsweise vermuten, wie bereits für die Bildung der Dialkylkomplexe **25** und **27** postuliert wurde (vgl. Abbildung 11). Nach sechs Stunden Reaktionszeit wurde neben den beiden eingangs beobachteten Resonanzen ein weiteres Signal bei -17.3 ppm beobachtet, welches vermutlich dem Zersetzungsprodukt **24** (vgl. Abbildung 5) zuzuordnen ist. Der dreifache Überschuss von Phenyllithium in Kombination mit der aktivierenden Wirkung des LEWIS-aziden $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ führt demnach auch in unpolaren Lösungsmitteln zu einer Zersetzungsreaktion gemäß Abbildung 5.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Das Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran war bisher nur als neutraler, in der Regel η^5 -gebundener Neutralligand in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle beschrieben. In der Chemie der Seltenen Erden wurde dieser Ligand bisher nicht erfolgreich eingeführt. In diesem Kapitel wurden erste Versuche unternommen einen Phenylring des RAMIREZ-Ylids in der *ortho*-Position zu metallieren und diese schon lange bekannte Verbindung in einem neuartigen $\eta^1:\eta^5$ -Koordinationsmodus mit einem LEWIS-aziden Metallzentrum zu kombinieren. In ersten Versuchen wurde die Synthese der Lithiumverbindung **21** angestrebt. Hierzu wurden kommerziell erhältliche Lithiumbasen in der in Abbildung 24 dargestellten Reaktionsweise umgesetzt. Abbildung 25 zeigt die genauen Bedingungen auf.

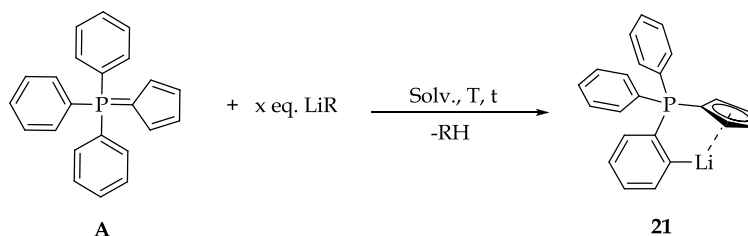


Abbildung 24: Allgemeine Reaktion zur Darstellung der Lithiumverbindung **21**.

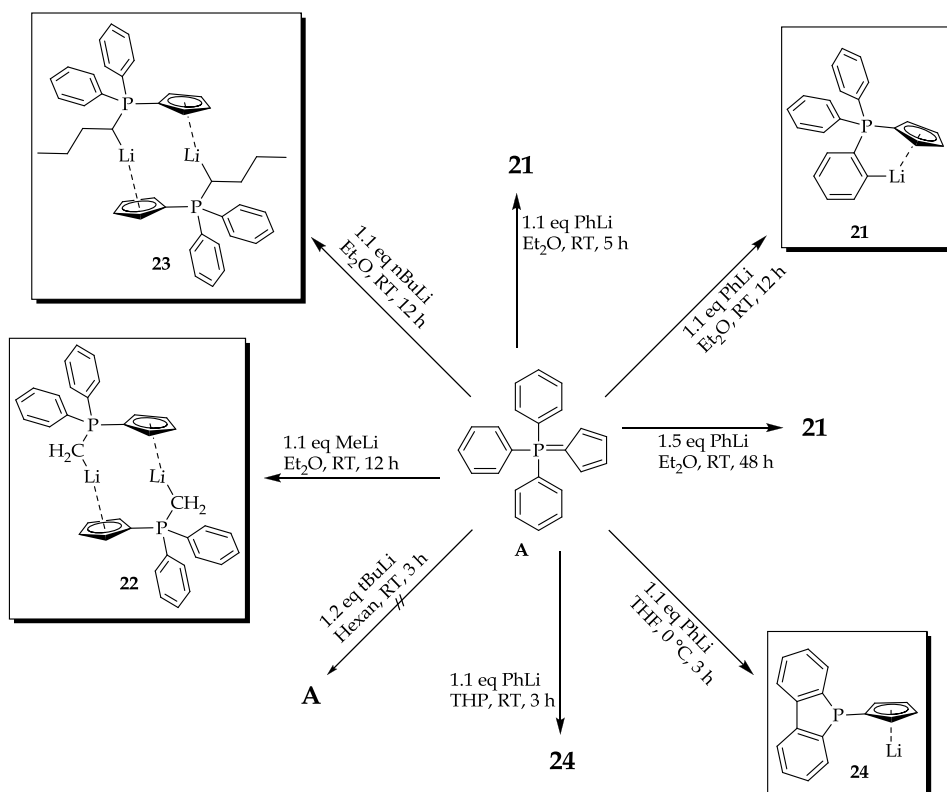


Abbildung 25: Durchgeführte Lithiierungsversuche an Verbindung **A**.

Als Lithiumbase der Wahl erwies sich Phenyllithium. Die Reaktionen in Diethylether (vgl. Abbildung 25) lieferten die Zielverbindung **21**. Da allerdings kein quantitativer Umsatz erreicht werden konnte und eine Trennung des Gemisches aus Verbindung **A** und **21** nicht erfolgreich war, lag die erzielte NMR-spektroskopische Reinheit bei 82%.

In polaren Lösungsmitteln wie THF und THP bildete sich hingegen aus der vermutlich intermediär gebildete Verbindung **21** das Reduktionsprodukt **24** (vgl. Abbildung 5).

Die Reaktionen mit aliphatischen Lithiumorganylen (Abbildung 25) lieferten nach nukleophiler Substitution eines Aromaten die α -Lithio-Alkyldiphenylphosphorane **22** und **23**, von denen letzteres kristallographisch charakterisiert werden konnte (Abbildung 26).

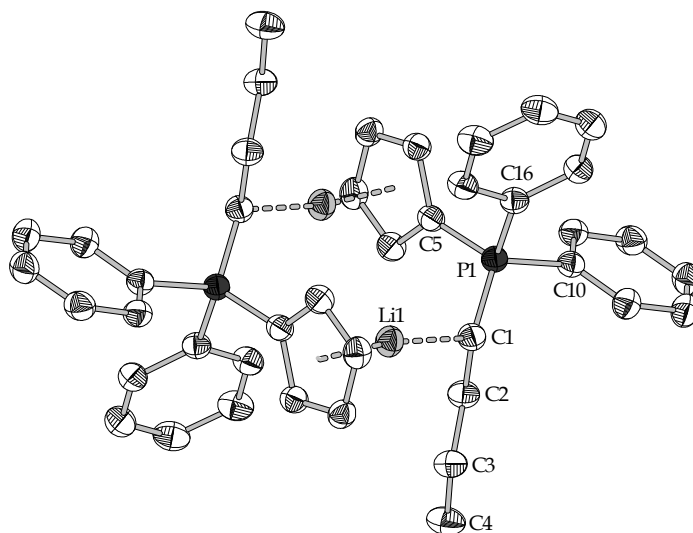


Abbildung 26: Molekülstruktur von α -LiC₄H₈(Ph)₂P=C₅H₄ (**23**, Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit einem Äquivalent der Alkylvorläufer [SE(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] (SE = Y, Sm) lieferte durch *ortho*-Metallierung des Triphenylphosphorans **A** die Dialkylkomplexe **25** und **27** in ca. 14%iger Ausbeute, welche vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die Reaktionen verlaufen selektiv über ein spektroskopisch nachweisbares Addukt der Neutralverbindungen als Zwischenprodukt.

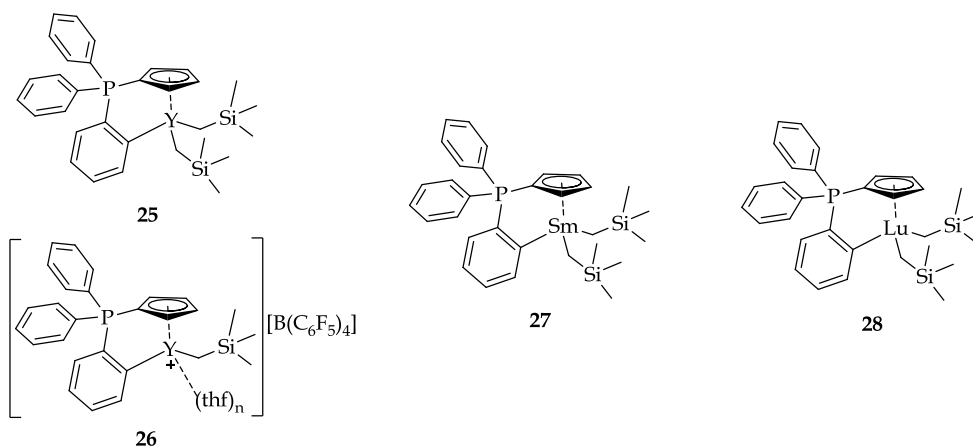


Abbildung 27: Charakterisierte Seltenerdmetalldialkylkomplexe des RAMIREZ-Ylids (**25**, **27**) sowie die kationische Spezies des Yttrium-Derivats (**26**) und die NMR-spektroskopisch beobachtete Verbindung **28**.

Aus Verbindung **25** ließ sich durch die Umsetzung mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eine der Alkylgruppen abstrahieren und die kationische Spezies **26** generieren, welche ebenfalls spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Eine analoge Umsetzung mit Verbindung **27** führte nicht zum Erfolg.

Die Lutetiumverbindung **28** konnte nur NMR-spektroskopisch in Form eines Gemisches mit dem entsprechenden Addukt der Ausgangsverbindungen identifiziert werden. Die verschiedenen Seltenerdmetall-trismonosylvorläufer zeigten in diesen Reaktionen deutliche Reaktivitätsunterschiede. Während sich die Samariumspezies **27** innerhalb von zwei Stunden bildete, wurde ein vollständiger Umsatz zu dem Yttriumkomplex **25** erst nach 25 Stunden festgestellt. Im Falle der Lutetiumverbindung **28** wurde kein quantitativer Umsatz erreicht.

Umsetzungen des RAMIREZ-Ylids mit $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ lieferten zwar NMR-spektroskopische Hinweise auf eine Adduktbildung, jedoch wurde keine Deprotonierung beobachtet. Auch Versuche zur Darstellung von analogen Dibenzyl- beziehungsweise Diphenyl-Komplexen führten zu keiner selektiven Reaktion. Während das Benzylanion des $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ nicht ausreichend basisch ist um die *ortho*-Position des RAMIREZ-Ylids zu deprotonieren und somit zu einer Vielzahl nicht identifizierter Reaktionen führt, bildet sich durch den dreifachen Überschuss eingesetzten Phenyllithiums erneut das Reduktionsprodukt **24**.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Beschreibung der *allgemeinen präparativen Techniken* sowie der *spektroskopischen und analytischen Methoden* erfolgte in KAPITEL I unter Punkt IV.

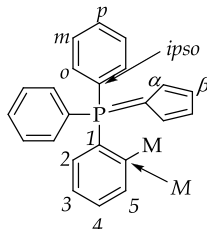


Abbildung 28: Benennung der verschiedenen Positionen des metallierten RAMIREZ-Ylids.

Synthese literaturbekannter Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert beziehungsweise wie gekauft eingesetzt: Triphenylphosphin wurde von der Fa. ACROS ORGANICS, sämtliche Lithiumorganyle von der Fa. CHEMETALL bezogen (Phenyllithium (20%ig in Bu₂O), *n*-Butyllithium (1.5 M in Hexan), *t*-Butyllithium (1.5 M in Hexan), Methyllithium (1.6 M in Diethylether), LiCH₂Si(CH₃)₃ (1.0 M in Pentan)).

(C₆H₅)₃P=C₅H₄,³ sowie die THF-Solvate der Seltenerdmetallchloride ([ScCl₃(thf)₃], [YCl₃(thf)₃], [LuCl₃(thf)₃], [SmCl₃(thf)₂], [NdCl₃(thf)₂])³⁵ und die Alkylvorläufer [Sc(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃];³⁶ [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃];³⁶ [Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃];³⁷ [Sm(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃]³⁷ wurden analog der literaturbekannten Protokolle synthetisiert.

Synthese neuer Verbindungen

[*o*-LiC₆H₄(C₆H₅)₂P=C₅H₄] (**21**): 98 mg (C₆H₅)₃P=C₅H₄ (0.3 mmol) wurden in 10 mL Diethylether suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nachfolgend wurden 0.3 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu₂O, 0.3 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für weitere zwölf Stunden gerührt. Um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen wurden in regelmäßigen Abständen 0.5 mL des Gemisches entnommen und mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Nachdem der Umsatz stagnierte wurde das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt und das beigefarbene Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Versuchen Verbindung **21** durch Umkristallisieren aus polaren Solventien (THF, THP oder Et₂O) zu isolieren wurde stets (C₆H₅)₃P=C₅H₄ erhalten. In aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln war keine hinreichende Löslichkeit gegeben. Es konnte daher nur eine Mischung von 82% **21** und 18% des (C₆H₅)₃P=C₅H₄ isoliert werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.33 (s, br, 2H, H_a), 6.42 (s, br, 2H, H_β), 6.88-6.93 (m, 5H, H_o, H₂), 6.99-7.04 (m, 3H, H_p, H₄), 7.69-7.75 (m, 5H, H_m, H₃), 8.13 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.3 Hz, H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 97.3 (d, ¹J_{CP} = 104.0 Hz, C_q), 112.3 (d, ²J_{CP} = 14.1 Hz, C_a), 119.2 (d, ³J_{CP} = 10.8 Hz, C_β), 122.6 (d, ²J_{CP} = 16.8 Hz, C_o), 122.1 (d, ¹J_{CP} = 84.5 Hz, C_{ipso}), 129.1 (d, ³J_{CP} = 10.0 Hz, C_m), 129.8 (d, ²J_{CP} = 11.7 Hz, C₃), 130.3 (s, br, C_p), 132.9 (d, ³J_{CP} = 24.9 Hz, C₂), 133.4 (d, J = 10.3 Hz, C₄), 139.1 (d, J = 29.5 Hz, C₅), 141.9 (d, J = 112.2 Hz, C₁), (C_{Li} wurde nicht beobachtet) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 14.5 ppm.

[LiCH₂(C₆H₅)₂P=C₅H₄] (**22**): 326 mg (C₆H₅)₃P=C₅H₄ (1.0 mmol) wurden in 20 mL Diethylether suspendiert und langsam bei Raumtemperatur mit 0.8 mL MeLi-Lösung (1.6 M in Diethylether) versetzt. Die Suspension wurde für 24 Stunden gerührt. Nachfolgend wurde das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Pentan digeriert und mit Ultraschall behandelt. Nach Filtration wurde der erhaltene beigefarbene Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 222 mg (82%) der Verbindung **22** isoliert.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.02 (d, 2H, ²J_{HP} = 12.4 Hz, CH₂Li), 6.37 (s, br, 2H, H_a), 6.48 (s, br, 2H, H_β), 6.94-7.03 (m, 6H, H_o, H_p), 7.54-7.60 (m, 4H, H_m) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -5.1 (d, ¹J_{CP} = 38.5 Hz, CH₂Li), 99.7 (d, ¹J_{CP} = 113.8 Hz, C_q), 110.0 (d, ²J_{CP} = 13.9 Hz, C_a), 112.0 (d, ³J_{CP} = 12.7 Hz, C_β), 128.3 (d, ²J_{CP} = 11.2 Hz, C_o), 130.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, C_p), 132.2 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz, C_m), 135.7 (d, ¹J_{CP} = 78.7 Hz, C_{ipso}) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 21.0 ppm.

[*a*-LiC₄H₈(C₆H₅)₂P=C₅H₄] (**23**): Die Synthese erfolgte analog zu Verbindung **22** in Diethylether in einem Maßstab von 1.0 mmol. *n*-Butyllithium wurde als 1.5 M Lösung in Hexan eingesetzt. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus dem Reaktionsgemisch erhalten.

³¹P-NMR (121.5 MHz, Et₂O): δ = 15.7 ppm.

[Lithium-9-Cyclopentadienyl-9-phosphafluoren] (**24**): 326 mg (C₆H₅)₃P=C₅H₄ (1.0 mmol) wurden in 20 mL THF suspendiert und bei 0 °C langsam mit 0.6 mL PhLi-Lösung (20%ig in Bu₂O, 1.2 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für weitere sechs Stunden gerührt, wobei sich das RAMIREZ-Ylid unter zunehmender braun-rot-Färbung der Reaktionslösung löste. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt und der schwarzbraune, ölige Rückstand in Diethylether aufgenommen. Nach fünfminütiger Behandlung des Gemisches mit Ultraschall fiel ein beigefarbener Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff am Feinvakuum getrocknet.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.03-6.04 (m, 4H, C_{ar}, C_β), 7.09 (dt, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, J = 1.9 Hz, H_{Ar}), 7.21 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H_{Ar}), 7.61-7.65 (m, 2H, H_{Ar}), 7.83 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 107.3 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, C_β), 112.4 (d, ²J_{CP} = 20.9 Hz, C_α), 121.1 (s, C_{Ar}), 126.7 (d, J_{CP} = 7.3 Hz, C_{Ar}), 127.0 (s, C_{Ar}), 130.0 (d, J_{CP} = 21.5 Hz, C_{Ar}), 142.9 (d, J_{CP} = 3.5 Hz, C_{Ar}), 149.3 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, C_{Ar}), (C_{ipso} wurde nicht beobachtet) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = -17.3 ppm.

MS(EI): m/z = 248.08 (**24**), 183 (C₁₂H₈P⁺), 66 (C₅H₅⁺).

[η¹:η⁵-o-(C₆H₄)(C₅H₄)P(C₆H₅)₂Y(CH₂SiMe₃)₂] (**25**) (A): Erste Untersuchungen erfolgten im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* 25.210 mg [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] (0.04472 mmol) zusammen mit 14.514 mg (C₆H₅)₃P=C₅H₄ (0.04470 mmol) eingewogen, in 0.6 mL C₆D₆ aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Der Reaktionsfortschritt wurde in regelmäßigen Abständen mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 25 Stunden konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden.

[η¹:η⁵-o-(C₆H₄)(C₅H₄)P(C₆H₅)₂Y(CH₂SiMe₃)₂] (**25**) (B): 170 mg [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] (0.3 mmol) wurden zusammen mit 98 mg (C₆H₅)₃P=C₅H₄ (0.3 mmol) eingewogen und bei Raumtemperatur in 10.0 mL Pentan suspendiert. Der Reaktionsfortschritt wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur war ein vollständiger Umsatz zu verzeichnen. Die Suspension wurde daraufhin über Celite® filtriert, das Filtrat auf

ein Drittel des Volumens eingengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Die entstandenen blass gelben Nadeln wurden nach Abdekantieren am Feinvakuum bei 0 °C getrocknet. Es wurden 90 mg (25%) der Verbindung **25** isoliert.

$[\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (**25**) (C): Eine Suspension von 185 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.45 mmol) in 10.0 mL Pentan wurde langsam bei 0 °C mit einer Lösung von 127 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.35 mmol) in 10.0 mL Pentan versetzt. Die entstandene Suspension wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden bei 0 °C gerührt, anschließend über Celite® filtriert und das Filtrat zu einer Suspension von 98 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (0.3 mmol) in 8.0 mL Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem ein quantitativer Umsatz in der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert, das Filtrat auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens am Feinvakuum eingengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Es konnten nach Abdekantieren und Trocknen am Feinvakuum bei 0 °C 36 mg (13%) einer blassgelben, feinkristallinen Substanz isoliert werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, Tol- d_8): δ = -0.58 (d, 4H, $^2J_{\text{HY}} = 2.4$ Hz, 2 CH_2SiMe_3), 0.23 (s, 18H, 2 CH_2SiMe_3), 6.51-6.55 (m, 2H, H_a), 6.57-6.62 (m, 2H, H_β), 6.93-6.95 (m, 5H, H_o , H_2), 7.03-7.07 (m, 3H, H_p , H_4), 7.36-7.39 (m, 5H, H_m , H_3), 8.46 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, Tol- d_8): δ = 4.9 (s, CH_2SiMe_3), 32.3 (d, $^2J_{\text{CY}} = 34.5$ Hz, CH_2SiMe_3), 97.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 110.0$ Hz, C_q), 115.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, C_a), 118.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_β), 125.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, C_o), 124.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.7$ Hz, C_{ipso}), 129.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_m), 129.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_3), 130.3 (s, br, C_p), 130.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.8$ Hz, C_2), 133.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, C_4), 139.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 29.5$ Hz, C_5), 136.8 (d, $J = 106.4$ Hz, C_1), 200.0 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 52.3$, $^1J_{\text{CY}} = 46.6$ Hz, C_Y) ppm.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, Tol- d_8): δ = 13.6 (d, $^3J_{\text{PY}} = 2.9$ Hz) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{PSi}_2\text{Y}$ (588.70 g/mol); berechnet: C, 63.25; H, 6.85; gefunden: C, 58.17; H, 6.64.

$[\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2][\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4]$ (**26**): Zunächst wurde Verbindung **25** *in situ* im NMR-Maßstab hergestellt. Hierzu wurden 45.342 mg $[\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_3(\text{thf})_3]$ (0.080 mmol) und 26.110 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (0.080 mmol) zusammen eingewogen, in Toluol- d_8 aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Nach einem Tag Reaktionszeit wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie vollständiger Umsatz festgestellt.

Das NMR-Röhrchen wurde daraufhin in der *Glovebox* wieder geöffnet, der Inhalt in ein Präparateglas gefüllt und unter Schwenken langsam innerhalb einer Minute eine Lösung von 64.098 mg $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4]$ (0.080 mmol) in 0.3 mL THF- d_8 zuge tropft. Die langsame Zugabe ist in diesem Fall entscheidend für eine selektive

Reaktion. Das Reaktionsgemisch wurde erneut in ein NMR-Röhrchen gefüllt und NMR-spektroskopisch untersucht. 15 Minuten nach Reaktionsbeginn wurde bereits ein quantitativer Umsatz beobachtet.

^1H -NMR (300.1 MHz, Tol- d_8 /THF- d_8): δ = -1.11 (s, 2H, CH_2SiMe_3), -0.13 (s, 9H, SiMe_3), 6.33 (s, br, 2H, H_a), 6.39 (s, br, 2H, H_β), 7.12-7.16 (m, 3H, H_p), 7.19-7.22 (m, 5H, H_o), 7.31-7.35 (m, 5H, H_m), 7.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_5) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, Tol- d_8 /THF- d_8): δ = 4.4 (s, SiMe_3), 33.3 (d, $^1J_{\text{CY}} = 38.9$ Hz, CH_2SiMe_3), 99.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 108.2$ Hz, C_q), 115.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, C_a), 119.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, C_β), 124.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 125.5$ Hz, C_{ipso}), 126.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, C_o), 129.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_m), 130.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_2), 131.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, C_p), 132.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.5$ Hz, C_3), 134.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, C_4), 136.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 123.4$ Hz, C_1), 138.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 29.7$ Hz, C_5), 197.0 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 52.4$, $^1J_{\text{CY}} = 44.7$ Hz, C_Y) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Tol- d_8 /THF- d_8): δ = 18.2 (d, $^3J_{\text{PY}} = 2.0$ Hz) ppm.

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Sm(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (27) (A): 34.610 mg $[\text{Sm(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_3(\text{thf})_3]$ (0.05 mmol) wurden in der *Glovebox* zusammen mit 16.319 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=C}_5\text{H}_4$ (0.050 mmol) eingewogen, in 0.6 mL C_6D_6 aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Probe wurde in Abständen von 30 Minuten ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde vollständiger Umsatz erreicht.

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Sm(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (27) (B): 283 mg $[\text{Sm(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_3(\text{thf})_3]$ (0.45 mmol) wurden zusammen mit 98 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=C}_5\text{H}_4$ (0.3 mmol) bei 0 °C in 10 mL Pentan suspendiert und das Gemisch bei gleicher Temperatur über einen Zeitraum von einem Tag gerührt. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurden in regelmäßigen Abständen 0.5 mL des Reaktionsgemisches entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nachdem durch die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle ein vollständiger Umsatz nachgewiesen wurde, wurde die gelbliche Suspension filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des anfänglichen Volumens eingengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Daraufhin wurde abdekantiert und im Feinvakuum bei 0 °C getrocknet. Es wurden auf diesem Wege 40.2 mg (21%) eines gelben, feinkristallinen Feststoffes isoliert.

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Sm(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (27) (C): 301 mg $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$ (0.75 mmol) wurden in 10 mL Pentan vorgelegt und langsam bei 0 °C mit einer Lösung von 212 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (2.25 mmol) in 10 mL Pentan versetzt. Die entstandene gelbliche Suspension wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden bei 0 °C gerührt, anschließend über Celite® filtriert und das Filtrat langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 163 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=C}_5\text{H}_4$ (0.5 mmol) in 10 mL Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere zwölf Stunden bei 0 °C gerührt. Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen wurden in regelmäßigen Abständen Proben von 0.5 mL entnommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nachdem ein

vollständiger Umsatz festgestellt wurde, wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert, das Filtrat auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens am Feinvakuum eingengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Nach Abdekantieren und Trocknen bei 0 °C am Feinvakuum konnten 46 mg (14%) eines gelben, feinkristallinen Feststoffes isoliert werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.75 (s, 18H, CH₂SiMe₃), 2.43 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.2 Hz, H₅), 6.05 (s, br, 4H, CH₂SiMe₃), 6.92-6.97 (m, 2H, H_β), 7.34-7.38 (m, 2H, H_α), 7.74-7.79 (m, 5H, H_o, H₂), 7.82-7.85 (m, 3H, H_p, H₄), 7.92-7.97 (m, 5H, H_m, H₃) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 3.7 (s, CH₂SiMe₃), 14.2 (s, CH₂SiMe₃), 99.0 (m, C_β), 112.3 (d, ²J_{CP} = 12.7 Hz, C_α), 126.4 (d, ³J_{CP} = 12.5 Hz, C₃), 129.2 (d, ²J_{CP} = 14.9 Hz, C₂), 129.8 (d, ²J_{CP} = 11.8 Hz, C_o), 131.2 (d, ¹J_{CP} = 148.0 Hz, C_{ipso}), 133.5 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, C_p), 134.8 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz, C_m), 136.2 (d, ³J_{CP} = 28.8 Hz, C₅), 145.6 (d, ¹J_{CP} = 105.2 Hz, C₁), (C_{Sm}, C_q und C₄ wurden nicht beobachtet) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 14.2 ppm.

[η^1 : η^5 -o-(C₆H₄)(C₅H₄)P(C₆H₅)₂Lu(CH₂SiMe₃)₂] (**28**) (*A*): 34.479 mg [Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] (0.05 mmol) wurden in der *Glovebox* gemeinsam mit 16.319 mg (C₆H₅)₃P=C₅H₄ (0.05 mmol) eingewogen und in 0.6 mL C₆D₆ aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und der Reaktionsfortschritt über einen Zeitraum von sieben Tagen mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Auch nach Beendigung der siebentägigen Reaktionszeit konnte nur ein 46%iger Umsatz durch ³¹P-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Eine ¹³C-NMR-spektroskopische Analyse konnte aufgrund des vorliegenden Substanzgemisches nicht erfolgen.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.51 (d, 2H, ²J_{HH} = 11.2 Hz, CH₂SiMe₃), -0.36 (d, 2H, ²J_{HH} = 11.24 Hz, CH₂SiMe₃), 0.32 (s, 18H, CH₂SiMe₃), 6.38-6.41 (m, 2H, H_α), 6.60-6.63 (m, 2H, H_β), 6.85-6.94 (m, 5H, H_o), 7.25-7.32 (m, 3H, H_p), 7.48-7.55 (m, 5H, H_m), 8.45 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, H₅) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, nach sieben Tagen): δ = 11.7 (28%, (C₆H₅)₃P=C₅H₄), 13.7 (46%, Verbindung **28**), 15.7 (26%, Intermediat **28i**) ppm.

*Syntheseveruche weiterer Verbindungen des ortho-metallierten
Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans*

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Lu(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (**28**) (B): 373 mg $[\text{LuCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.75 mmol) wurden bei 0 °C in 10 mL Pentan suspendiert und langsam mit einer Lösung von 212 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (2.25 mmol) in 10 mL Pentan versetzt. Die Suspension wurde für fünf Stunden bei 0 °C gerührt, das gebildete Lithiumchlorid über Celite® abfiltriert. Das Filtrat wurde langsam zu einer Suspension von 163 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (0.5 mmol) in 10 mL Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde durch regelmäßige Entnahme einer 0.5 mL-Probe der Suspension und deren ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse verfolgt. Im Gegensatz zu der Reaktion im NMR-Maßstab konnte in diesem Fall kein Umsatz festgestellt werden.

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Sc(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$: 23.588 mg $[\text{Sc(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_3(\text{thf})_2]$ (0.05 mmol) wurden in der *Glovebox* gemeinsam mit 16.319 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (0.05 mmol) eingewogen, in 0.6 mL C_6D_6 aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Der Reaktionsverlauf wurde ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es konnte allerdings auch nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen nur sehr schwach die dem gewünschten Produkt zuzuordnenden Signale in den NMR-Spektren beobachtet werden. Die Reaktion wurde daraufhin abgebrochen.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , nach sieben Tagen): $\delta = 11.7$ (9%, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$), 14.6 (6%, Zielverbindung), 15.7 (85%, Intermediat) ppm.

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Y(C}_6\text{H}_5\text{)}_2]$: 124 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.3 mmol) und 98 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (0.3 mmol) wurden gemeinsam eingewogen und in 10 mL Toluol suspendiert. Nach Kühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C wurden langsam 0.9 mL PhLi -Lösung (20%ig in Bu_2O) zugesetzt und das Gemisch langsam wieder auf Raumtemperatur gebracht. Der Reaktionsfortschritt wurde in regelmäßigen Abständen ^{31}P -NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach sechs Stunden wurde die Reaktion aufgrund der sukzessiven Bildung der Verbindung **24** ($\delta_{\text{P}} = -17.3$ ppm) abgebrochen.

$[\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{Y(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)}_2]$: 20.785 mg $[\text{Y(Bz)}_3(\text{thf})_3]$ (0.0359 mmol) und 11.724 mg $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ (0.0359 mmol) wurden gemeinsam eingewogen, in 0.6 mL C_6D_6 aufgenommen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Der Reaktionsverlauf wurde in regelmäßigen Abständen mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Nach sechs Stunden wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum sieben Signale beobachtet, woraufhin die Reaktion mangels Selektivität abgebrochen wurde.

V. LITERATUR

1. Ramirez, F.; Levy, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, (23), 6167-6172.
2. Ramirez, F.; Levy, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, (1), 67-69.
3. Ramirez, F.; Levy, S. J. *Org. Chem.* **1956**, 21, (4), 488-489.
4. Ammon, H. L.; Wheeler, G. L.; Watts, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, (19), 6158-6163.
5. Gray, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, (23), 7736-7742.
6. Higham, L. J.; Muldoon, J.; Kelly, P. G.; Corr, D. M.; Müller-Bunz, H.; Gilheany, D. G. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, (23), 8780-8785.
7. Abel, E. W.; Singh, A.; Wilkinson, G. *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1067.
8. Cashman, D.; Lalor, F. J. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, (2), C29-C30; Kotz, J. C.; Pedrotty, D. G. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, (2), 425-438.
9. Cashman, D.; Lalor, F. J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32, (3), 351-363.
10. Nesmeyanov, A. N.; Kolobova, N. E.; Zdanovitch, V. I.; Zhakaeva, A. Z. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, (3), 319-321; Zdanovitch, V. L.; Kolobova, N. E.; Vasyukova, N. I.; Nekrasov, Y. S.; Panosyan, G. A.; Petrovskii, P. V.; Zhakaeva, A. Z. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, (1), 63-71.
11. Holy, N. L.; Baenziger, N. C.; Flynn, R. M.; Swenson, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, (24), 7823-7824.
12. Baenziger, N. C.; Flynn, R. M.; Holy, N. L. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, 35, (3), 741-744; Holy, N. L.; Baenziger, N. C.; Flynn, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, (9), 686-686.
13. Blake, A. J.; Johnson, B. F. G.; Parsons, S.; Shephard, D. S. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1995**, (3), 495-496.
14. Tresoldi, G.; Recca, A.; Finocchiaro, P.; Faraone, F. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, (9), 3103-3106; Bombieri, G.; Tresoldi, G.; Faraone, F.; Bruno, G.; Cavoli-Belluco, P. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 57, 1-7.
15. Booth, B. L.; Smith, K. G. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, (2), 229-237.
16. Pierpont, C. G.; Downs, H. H.; Itoh, K.; Nishiyama, J.; Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, (1), 93-101; Hirai, M.-F.; Miyasaka, M.; Itoh, K.; Ishii, Y. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1979**, (7), 1200-1205.
17. Tresoldi, G.; Faraone, F.; Piraino, P.; Bottino, F. A. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, (3), 265-270.
18. Roberts, R. M. G. *Tetrahedron* **1980**, 36, (22), 3295-3300.
19. Nalesnik, T.; Warfield, L.; Holy, N.; Layton, J.; Smith, S. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, 13, (10), 523-527; Holy, N. L.; Nalesnik, T. E.; Warfield, L. T. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, 13, (11), 569-575; Holy, N. L.; Nalesnik, T.; Warfield, L.; Mojesky, M. J. *Coord. Chem.* **1983**, 12, (3), 157 - 162.
20. Brownie, J. H.; Baird, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, (15-17), 1734-1754.
21. Brownie, J. H.; Baird, M. C.; Schmider, H. *Organometallics* **2007**, 26, (6), 1433-1443.
22. Kobayashi, S., *Topics in Organometallic Chemistry: Lanthanides - Chemistry and Use in Organic Synthesis*. Springer: Berlin Heidelberg, **1998**; Herrmann, W. A., *Topics in Current Chemistry: Organolanthanide Chemistry - Synthesis, Structure, Catalysis*. Springer: Berlin Heidelberg, **1996**.
23. Alcock, N. W.; Brown, J. M.; Pearson, M.; Woodward, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, (1), 17-20.
24. Korth, K., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **1999**.
25. Cornelissen, C.; Erker, G.; Kehr, G.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2004**, 24, (2), 214-225.
26. Schaub, B.; Jenny, T.; Schlosser, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, (37), 4097-4100; Seyferth, D.; Welch, D. E. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, (1), 1-7; Seyferth, D.; Welch, D. E.; Heeren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, (5), 642-643; Seyferth, D.; Welch, D. E.; Heeren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, (6), 1100-1105.
27. Lichtenberg, C.; Hillesheim, N. S.; Elfferding, M.; Oelkers, B.; Sundermeyer, J. *Organometallics* **2011**, *Manuskript eingereicht*.
28. Hillesheim, N. S., *Dissertation*, Philipps Universität Marburg, **2011**; Lichtenberg, C., *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2009**.
29. Cramer, R. E.; Bruck, M. A.; Gilje, J. W. *Organometallics* **1986**, 5, (7), 1496-1499.
30. Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, (16), 4367-4373.
31. Broussier, R.; Delmas, G.; Perron, P.; Gautheron, B.; Petersen, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, (1-2), 185-192; Hangaly, N. K., *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, **2008**.

32. Hultsch, K. C.; Voth, P.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2000**, 19, (3), 228-243; Trifonov, A. A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2001**, 20, (23), 4869-4874.
33. Robert, D.; Voth, P.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, (18), 2810-2819.
34. Hitzbleck, J.; Okuda, J. *Organometallics* **2007**, 26, (13), 3227-3235; Robert, D.; Trifonov, A. A.; Voth, P.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, (21), 4393-4399.
35. Willey, G. R.; Woodman, T. J.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1997**, 16, (19), 3385-3393; Baisch, U.; Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Conti, R.; Labella, L.; Marchetti, F.; Quadrelli, E. A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, (5), 1538-1548.
36. Lappert, M. F.; Pearce, R. J. *Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, (4), 126-126.
37. Schumann, H.; Freckmann, D. M. M.; Dechert, S. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, (11), 2422-2426.

KAPITEL V:

KATALYSEANWENDUNG

I. EINLEITUNG	171
Seltenerdmetallkatalysierte ringöffnende Polymerisation (ROP)	
von Lactonen und Lactiden	171
Seltenerdmetallkatalysierte Polymerisation von Isopren.....	172
II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	174
Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton.....	174
Ringöffnende Polymerisation von <i>L,L</i> -Dilactid	177
Polymerisation von Isopren.....	179
III. ZUSAMMENFASSUNG	183
IV. EXPERIMENTELLER TEIL.....	185
Synthesevorschriften.....	185
Poly- ϵ -caprolacton.....	185
Test auf lebende Polymerisation der ROP von ϵ -Caprolacton.....	185
Poly- <i>L</i> -lactid (A)	186
Poly- <i>L</i> -lactid (B).....	186
Polyisopren	187
V. LITERATUR.....	188

I. EINLEITUNG

Seltenerdmetallkatalysierte ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen und Lactiden

Bioabbaubare Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewinnen gegenüber den petrochemischen Alternativen zunehmend an Bedeutung. Produkte des mikrobiellen oder enzymatischen Abbaus solcher bioabbaubaren Kunststoffe sind ausschließlich unbedenkliche Verbindungen wie zum Beispiel Wasser, Kohlendioxid oder Biomasse. Vor dem Hintergrund der stetig steigenden Umweltbelastung durch Abfälle finden diese Polymere in Bereichen wie der Verpackungsindustrie immer breitere Anwendung.¹

Aliphatische Polyester wie Poly- ϵ -caprolacton (PCL) und Polylactid (PLA) stellen gut untersuchte, kommerziell verfügbare bioabbaubare Polymere dar. Durch ihre gute Bioverträglichkeit finden diese Polymere neben der Verwendung als Verpackungsmaterial Anwendung in der modernen Medizin als Nahtmaterial oder als Wirkstoffträger, wenn es darum geht einen Wirkstoff gezielt und über lange Zeiträume freizusetzen.^{1,2,3} PCL und PLA stellen neben Polysacchariden wie Chitin oder Stärke zwei der wenigen Polymere dar, die sowohl in medizinischen, als auch ökologischen Bereichen verwendet werden können.⁴

Die Herstellung des PCL kann zum Einen *via* Polykondensation von 6-Hydroxyhexansäure erfolgen. Hierbei muss jedoch kontinuierlich das gebildete Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Die erreichbaren Molekulargewichte sind aufgrund dieses Gleichgewichtes begrenzt.⁵ Alternativ kann die Polykondensation mit verschiedenen Lipasen katalysiert werden.⁶ Die ringöffnende Polymerisation von Lactonen unterliegt hingegen keinem derartigen Gleichgewicht. Die Katalyse der ROP wurde bereits anhand einer Vielzahl verschiedener metallorganischer Verbindungen untersucht. Dazu gehören Verbindungen des Zinns,⁷ Aluminiums,^{8,9} Eisens,¹⁰ Zinks,¹¹ Bismuths,¹² Rutheniums¹³ und Zirkoniums.¹⁴ Auch enzymatische,¹⁵ organo-,¹⁶ oder BRØNSTEDT-Säure-katalysierte Polymerisationen sind beschrieben.¹⁷

Vor dem Hintergrund der medizinischen Anwendung sind enge Molgewichtsverteilungen wünschenswert.¹⁸ Für die Synthesen von PCL und PLA sowohl im industriellen, als auch im Labormaßstab stellen Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen, im speziellen das Sn(II)octanoat, die gängigsten Katalysatoren dar.^{7,19} Diese Katalysatoren ermöglichen im Gegensatz zu Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindungen eine gute Kontrolle über das Molekulargewicht des Produktes. Alkali- und Erdalkalimetallalkyle oder -alkoxide sind zwar als hochaktive Katalysatoren bekannt, neigen aber zu inter- und intramolekularen Umesterungsreaktionen was zur Bildung von Makrozyklen oder zur Depolymerisation führen kann.²⁰ Ein Nachteil der klassischen Zinn-Katalysatoren ist die cytotoxische Wirkung wodurch die Suche nach neuen Katalysatoren immer noch im Fokus der aktuellen Forschung steht.

Seltenerdmetall-basierte Katalysatoren stellen hierzu in Anbetracht der stetig steigenden Anwendung solcher Polymere in biomedizinischen Bereichen eine attraktive Alternative dar. Sie sind zum einen völlig untoxisch und konnten zum anderen schon häufig ihr Potential in der ROP von Lactonen und Lactiden unter Beweis stellen, was sich auf ihre starke LEWIS-Azidität und ihre hohe Oxophilie zurückführen lässt.^{3,21} Die ersten Versuche diesbezüglich wurden von MCLAIN *et al.* beschrieben,²² der am Beispiel von Yttriumalkoxiden und Yttriumoxoalkoxiden ($[\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ & $[\text{Y}_5(\text{O})(\text{OiPr})_{13}]$)²³ die katalytischen Eigenschaften von Seltenerdmetall-Verbindungen in der ROP von ϵ -Caprolacton untersuchte.

Die ROP von Lactonen oder Lactiden kann sowohl anionisch als auch kationisch oder auch monomeraktiviert erfolgen.⁶ Der verbreitetste Mechanismus, sofern metallbasierte Katalysatorsysteme eingesetzt werden, ist jedoch der pseudo-anionische Koordinations-Insertions-Mechanismus.^{9,24}

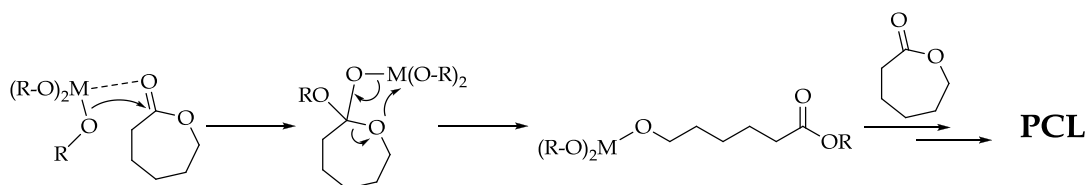


Abbildung 1: Initiierungsschritt des Koordinations-Insertions-Mechanismus zur ROP von ϵ -CL am Beispiel eines dreiwertigen Metallalkoxides.

Nach der Präkoordination des Metallalkoxids an den Carbonylsauerstoff wird hier ein Alkoholatanion auf den Carbonylkohlenstoff übertragen. Das aktive Kettenende bildet sich nach der ringöffnenden O-Acyl-Spaltung des zyklischen Orthoesters. Das gebildete Alkoholat ist während des Kettenwachstums an das Metallkation koordiniert. Das Kettenwachstum erfolgt durch erneute Koordination, Übertragung des aktiven Kettenendes auf den Carbonylkohlenstoff eines weiteren Monomers und angeschlossener O-Acyl-Spaltung.

Seltenerdmetallkatalysierte Polymerisation von Isopren

Die stereoselektive Polymerisation von konjugierten Dienen wie Isopren oder Butadien ist eines der großen Interessen der Elastomerindustrie.^{25,26} Besonders synthetisch hergestelltes Polyisopren mit einer 1,4-*cis*-Microstruktur gewinnt vor dem Hintergrund der steigenden Nachfrage einen immer höheren Stellenwert gegenüber dem Naturkautschuk. Alleine 70% des aus natürlichem Latex hergestellten Kautschuks werden zum Beispiel in der Reifenindustrie verwendet. Während das von der *Goodyear Tire & Rubber Co.* industriell hergestellte Polyisopren einen 1,4-*cis*-Anteil von 98,3% enthält, ist das natürliche Produkt dem Synthetischen immer noch mit einer nahezu 100%igen 1,4-*cis*-Selektivität überlegen.²⁷

Da Polyisopren vier verschiedene Verknüpfungsmodi aufweisen kann, ist eine regio- und stereoselektive Synthese keineswegs eine triviale Aufgabenstellung.

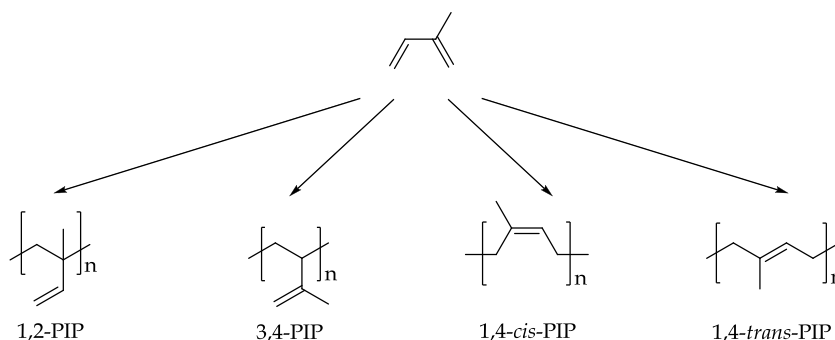


Abbildung 2: Verschiedene Verknüpfungsmodi in Polyisopren.

Seltenerdmetall-basierte Katalysatorsysteme haben ihr Potential in der Polyisoprensynthese bereits häufig unter Beweis gestellt. Sie sind in der Lage selektiv hohe 1,4-*cis*-,^{28,29,30} oder 1,4-*trans*-Polymere zu generieren.³¹ Auch isotaktisches 3,4-Polyisopren konnte in hoher Reinheit erhalten werden.³² Die effektivsten literaturbekannten Katalysatorsysteme für die Bildung von 1,4-*cis*-PIP basieren auf dem Neodym.^{25,29,33,34} Da diese Katalysatoren zumeist aus ternären Systemen bestehen und die literaturbekannten Protokolle mitunter stark in der Reihenfolge der Zusammengabe sowie den Reaktionsbedingungen voneinander abweichen, ist es nur schwer möglich, die eigentliche katalytisch aktive Spezies zu identifizieren und gegebenenfalls zu modifizieren. Im Gegensatz dazu sind Einkomponentensysteme, wie sie von EVANS *et al.* am Beispiel von den hoch reduzierend wirkenden Diiodiden des Neodyms, Samariums und Thuliums beschrieben wurden, die Ausnahme.³⁰

Ein typisches Beispiel für ein ternäres System ist die Kombination eines Nd-Salzes mit Ethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl oder EtAlCl_2) und Triisobutylaluminium.^{29,34} Ein weiteres, ebenso weit verbreitetes ternäres System basiert auf Seltenerdmetallkomplexen mit mindestens einer Alkylgruppe, welche durch eine LEWIS- oder BRØNSTEDT-Säure abstrahiert werden kann und somit den Komplex in eine kationische Spezies überführt. Diese werden in der Regel durch nichtkoordinierende Anionen wie das Tetraphenylborat oder dessen perfluoriertem Derivat stabilisiert. Durch Zugabe eines Aluminiumalkyls wie zum Beispiel Triisobutylaluminium bilden sich zweikernige μ -alkyl-verbrückte SE-Al-Verbindungen, welche die eigentliche polymerisationsaktive Spezies darstellen.³⁵ CUI *et al.* konnten eine solche Verbindung NMR-spektroskopisch identifizieren.³⁶

In anderen Fällen sind auch die generierten kationischen Spezies selber bereits aktiv in der Isoprenpolymerisation. Die Zugabe eines Aluminiumalkyls ist hier nicht notwendig.³⁷ Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang ein Bericht von HOU *et al.*, die durch den alleinigen Einsatz einer kationischen Spezies isotaktisches 3,4-Polyisopren erhielten, die Zugabe von Trimethylaluminium jedoch zur selektiven 1,4-*cis*-Polymerisation des Isoprens führte.³⁸

II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Die Polymerisation von ϵ -Caprolacton wurde am Beispiel ausgewählter, homoleptischer Verbindungen aus KAPITEL II und III getestet (Abbildung 3).

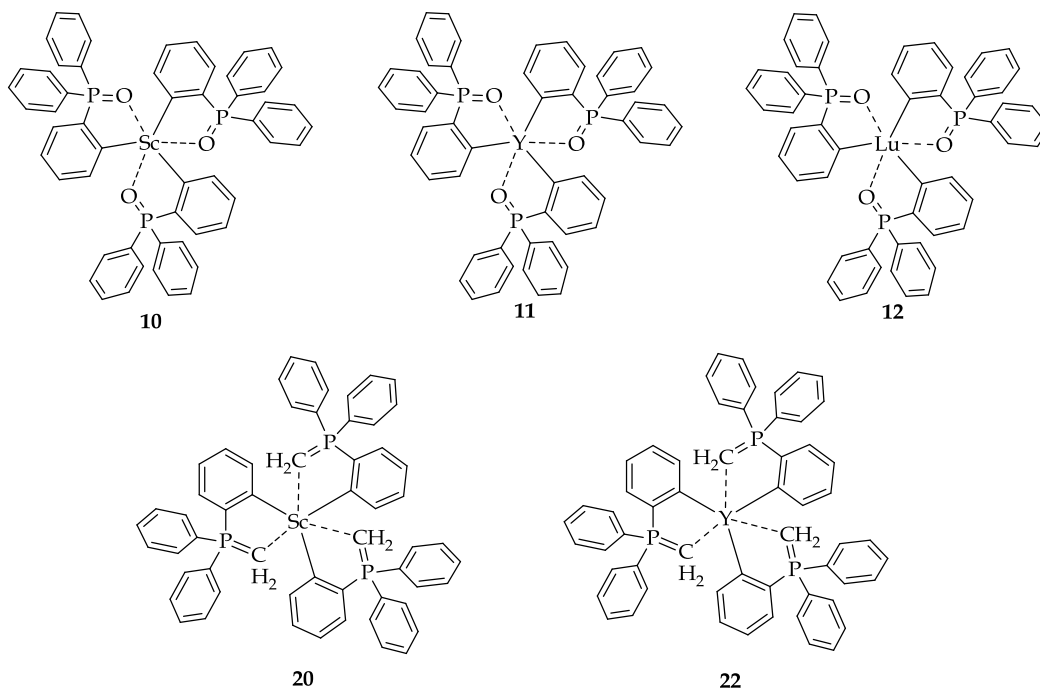


Abbildung 3: In der Polymerisation von ϵ -Caprolacton getestete Verbindungen.

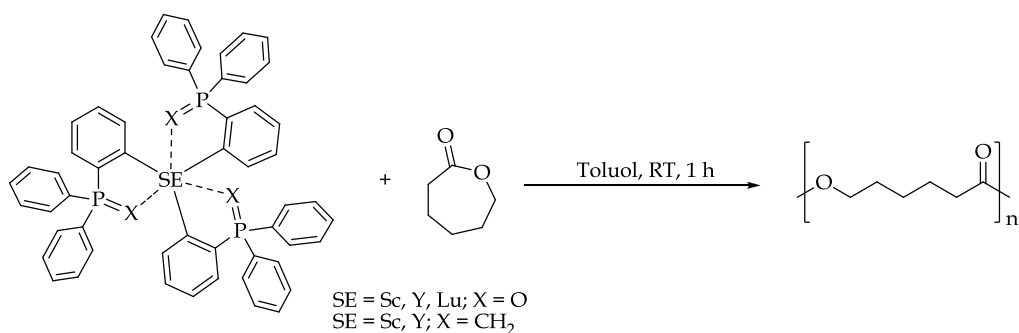


Abbildung 4: Schematisch dargestellte Umsetzung der in Abbildung 3 gezeigten Verbindungen mit ϵ -Caprolacton.

Die Katalyseversuche zur Darstellungen von PCL wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierzu wurde der Katalysator in 20 mL Toluol gelöst und schnell mit der entsprechenden Menge ϵ -Caprolacton versetzt. In allen Versuchen konnte schnell eine deutliche Zunahme der Viskosität der Lösung beobachtet werden. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde durch die Zugabe von wenig wässriger Salzsäure gequencht und das Polymerisat in 200 mL schwach salzsauem Methanol ausgefällt.

Alle getesteten Verbindungen zeigten eine deutliche Aktivität in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse von ϵ -Caprolacton (Nach 60 Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur).

Katalysator	[M]/[I]*	Ausbeute/g	Ausbeute/%	PD**	M_n^{***} /g/mol
[Sc(tppo) ₃] (10)	150	0.703	65	2.96	55034
[Y(tppo) ₃] (11)	150	1.087	100	1.49	33180
[Lu(tppo) ₃] (12)	150	1.044	97	2.98	29978
[Sc(tppm) ₃] (20)	500	2.330	82	1.74	27370
[Y(tppm) ₃] (22)	500	1.766	75	2.54	17695

*[M]/[I] = Monomer/Initiator-Verhältnis; **Polydispersität; ***Zahlenmittel des Molekulargewichtes.

Die isolierten Ausbeuten liegen zwischen 65% (Verbindung **10**) und 100% (Verbindung **11**) mit moderaten Polydispersitäten zwischen ca. 1.49 und 2.98. Spitzenreiter mit der höchsten Ausbeute bei niedrigster Polydispersität ist [Y(tppo)₃] (**11**). Die analoge Lutetiumverbindung **12** liefert ebenfalls Ausbeuten nahe der 100%, weist jedoch eine wesentlich breitere Polydispersität von 2.98 auf. Die Verbindungen **10**, **20** und **22** produzierten lediglich mäßige Ausbeuten zwischen 65% und 82% bei Polydispersitäten zwischen 1.74 und 2.96.

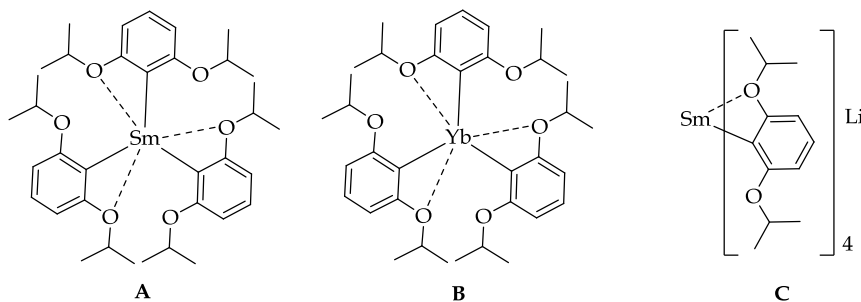


Abbildung 5: Literaturbekannte, in der Polymerisation von ϵ -CL getestete Verbindungen.³⁹

Tabelle 2: Ergebnisse literaturbeschriebener Katalysatoren in der ϵ -CL Polymerisation.

Katalysator	[M]/[I]	Bedingungen	Ausbeute/%	PD	M_n /g/mol
PhLi ⁴⁰	150	2 h /170 °C	82	---*	72000**
PhLi ⁴⁰	200	2 h /170 °C	62	---*	74000**
PhLi ⁴⁰	300	2 h /170 °C	49	---*	78000**
„(C ₆ H ₅) ₃ Sm“ ^{40***}	125	2 h /70 °C	65	---*	68000**
„(C ₆ H ₅) ₃ Sm“ ^{40***}	250	2 h /70 °C	61	---*	58000**
„(C ₆ H ₅) ₃ Sm“ ^{40***}	500	2 h /70 °C	42	---*	61000**
A ³⁹	200	6 h /25 °C	100	1.56	78700
B ³⁹	---*	---*/0 °C	100	1.43	52000
C ³⁹	400	3 h /25 °C	84	1.53	29000
C ³⁹	1000	3 h /25 °C	100	2.07	89000

*wurde nicht angegeben; **durch viskosimetrische Messung bestimmt; ***die Verbindung wurde nicht charakterisiert.

[Y(tppo)₃] (**11**) liefert ähnlich gute Ergebnisse wie die literaturbekannten, homoleptischen Aryl-Verbindungen **A** und **B**. Bei einer quantitativen Ausbeute wird hier eine Polydispersität von ca. 1.5 erreicht. Der Metallat-Komplex **C** liefert PCL mit einer vergleichbar schmalen Molekulargewichtsverteilung, erreicht jedoch nur einen Umsatz von 84%.

Die Verbindung mit der von den Autoren postulierten Zusammensetzung (C₆H₅)₃Sm wurde aus einer 3:1 Umsetzung von Phenyllithium mit SmCl₃ generiert. Eine genaue Analyse der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies wurde nicht beschrieben.⁴⁰ Die isolierte Substanz zeigte bei 70 °C in toluolischer Lösung eine moderate Aktivität und lieferte Ausbeuten zwischen 65 und 42% in Abhängigkeit von der Initiorkonzentration.

Am Beispiel von [Y(tppo)₃] (**11**) sollte gezeigt werden, dass es sich in Falle der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit dieser Substanzklasse um eine lebende Polymerisation handelt. Hierzu wurde ein Startverhältnis Katalysator/Monomer von 1:150 gewählt. Die Reaktion wurde unter den Bedingungen gemäß Abbildung 4 durchgeführt. Die Ergebnisse des Tests auf lebende Polymerisation sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde eine definierte Menge der Reaktionslösung entnommen und mit salzsaurem Methanol gequencht (Tabelle 3, Probe 1). Der Reaktionslösung wurden, auf die verbliebene Menge Katalysator berechnet, weitere 150 Äquivalente ϵ -Caprolacton zugesetzt. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit wurde erneut eine Probe genommen, die theoretisch verbliebene Katalysatormenge berechnet und weitere 150 Äquivalente des Monomers hinzugegeben. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Die Ausbeute wurde auf die im Probenvolumen theoretisch enthaltene Menge PCL berechnet.

Tabelle 3: Ergebniss des Tests auf lebende Polymerisation.

Probe	Ausbeute/mg	Ausbeute/%	PD	M _n /g/mol	[M]/[I]
Probe 1	56	26	1.20	12699	150
Probe 2	190	44	1.36	16076	300
Probe 3	318	45	1.45	16259	450
Probe 4	340	42	1.50	17804	600

Innerhalb einer Stunde wurde, wie die erste Probe zeigt kein quantitativer Umsatz erreicht was im Gegensatz zu den vorausgegangenen Polymerisationstests steht. Die Polydispersität ist jedoch deutlich geringer (PD = 1.20). Mit erneutem Zusatz von Monomer kann aber eine signifikante Erhöhung des mittleren Molekulargewichtes M_n festgestellt werden, mit dem auch die Polydispersität geringfügig zunimmt. Mit weiterer Zugabe von Monomeren nehmen beide Werte erneut zu. Die Ausbeuten der Proben 2-4 sind jedoch vergleichbar. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass es sich offensichtlich um eine lebende Polymerisation handelt, bei der die Komplex-gebundenen Kettenenden des Polymers auch nach Verarmung des Monomers katalytisch aktiv bleiben.

Ringöffnende Polymerisation von *L,L*-Dilactid

In der Polymerisation von *L,L*-Dilactid wurden die homoleptischen tppo-Komplexe des Scandiums, Yttriums und Lutetiums getestet (Abbildung 3, **10-12**). Die Reaktionsbedingungen wurden analog denen der PCL-Synthese gewählt (Abbildung 6). Der Katalysator wurde hierfür in 10 mL Toluol gelöst und nachfolgend schnell mit einer Lösung von *L,L*-Dilactid in THP versetzt. THP wurde in diesem Fall gewählt, da es mit THF vergleichbare Löslichkeitseigenschaften besitzt und mit den verwendeten Katalysatoren kompatibel ist. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit schwach salzsaurem Methanol gequenchet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

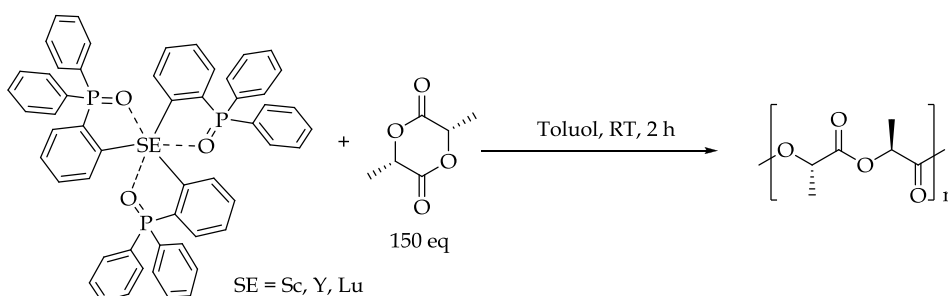

Abbildung 6: Schematische Darstellung der Polymerisationsversuche von *L,L*-Dilactid.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse von *L,L*-Dilactid.

Katalysator	[M]/[I]	Ausbeute/mg	Ausbeute/%	PD	M _n /g/mol
[Sc(tppo) ₃] (10)	150	317	73	---	---
[Y(tppo) ₃] (11)	150	244	57	1.49	4809
[Lu(tppo) ₃] (12)	150	376	87	1.54	6807

Bedingungen: Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur; *konnte aufgrund einer multimodalen Verteilung nicht ermittelt werden.

Auch in der Polymerisation von *L,L*-Dilactid zeigten alle getesteten Verbindungen eine deutliche Polymerisationsaktivität. Das beste Ergebnis wurde von der Lutetiumverbindung **12** erzielt. Bei einer mit [Y(tppo)₃] (**11**) vergleichbaren Polydispersität lieferte die Verbindung **12** eine ca. 40% höhere, mittlere Kettenlänge M_n. Im Falle von [Sc(tppo)₃] (**10**) konnte keine Polydispersität ermittelt werden da die GPC-Messung eine multimodale Verteilung der Kettenlängen anzeigte.

Tabelle 5: Ergebnisse literaturbeschriebener Katalysatoren in der *L,L*-Dilactid Polymerisation.

Katalysator	[M]/[I]	Bedingungen	Ausbeute/%	PD	M _n /g/mol
„(C ₆ H ₅) ₃ Y“ ^{41***}	150	3 h/70 °C	70	---	26000**
[Yb ₅ (μ-O)(OiPr) ₁₃] ⁴²	61	30 h/RT	82	1.20	3250
[Y ₅ (μ-O)(OiPr) ₁₃] ⁴²	77	16.5 h/RT	85	1.22	8700
[Sm ₅ (μ-O)(OiPr) ₁₃] ⁴²	61	22.5 h/RT	96	1.30	5000

*wurde nicht angegeben; **durch viskosimetrische Messung bestimmt; ***die Verbindung wurde ausschließlich elementaranalytisch charakterisiert.

Der Vergleich der in der Literatur gut untersuchten Seltenerdmetall Oxoalkoxid-Cluster des Typs [SE₅(μ-O)(OiPr)₁₃] zeigt eine geringfügig höhere Aktivität bei Raumtemperatur. Trotz eines geringeren Monomer/Initiator-Verhältnisses werden vergleichbare oder höhere Molekulargewichte bei geringerer Polydispersität erzielt. Ein direkter Vergleich mit (C₆H₅)₃Y kann nicht getroffen werden, da hier zum Einen die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt und das Molekulargewicht viskosimetrisch bestimmt wurde. Zum Anderen wurde eine Charakterisierung des Initiators nur elementaranalytisch vorgenommen, womit die eigentlich eingesetzte Verbindung nicht genau bekannt ist.

Da Zinn(II)-Katalysatoren zur Zeit die verbreitetsten Verbindungen zur Herstellung von PLA darstellen, wurde [Sn(tppo)₂] (**7**) ebenfalls in der ringöffnenden Polymerisation von *L,L*-Dilactid eingesetzt. Ein Versuch gemäß Abbildung 7 bei Raumtemperatur zeigte zunächst keine Polymerisationsaktivität.

Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C wurde jedoch nach 24 Stunden PLA in 72%iger Ausbeute isoliert.

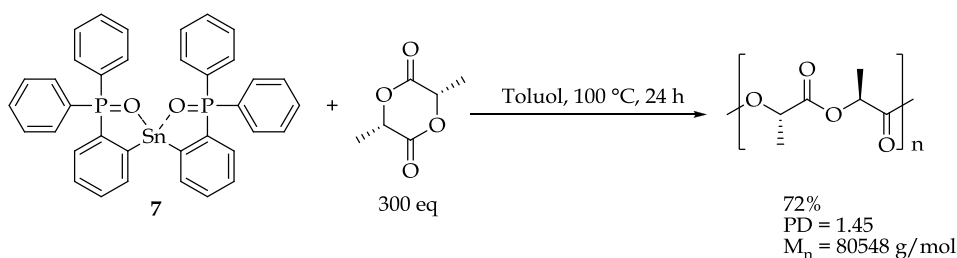


Abbildung 7: Bedingungen und Ergebnisse der *L,L*-Dilactid Polymerisation mit $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (**7**).

Der Vergleich mit dem klassischen Zinn(II)-Katalysator für die Lactidpolymerisation, dem Di(2-ethylhexanoat)zinn(II) ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) zeigt für Verbindung **7** eine deutlich geringere Aktivität wenngleich mit einer besseren Polydispersität von 1.45. Bei 140°C und einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 5000 lieferte $\text{Sn}(\text{oct})_2$ nach fünf Stunden eine Ausbeute von 84% bei einer Polydispersität von 2.0.⁴³

Polymerisation von Isopren

Die homoleptischen Scandium- und Yttrium-Verbindungen (**10**, **11**, **20**, **22**) und der Dialkyl-Komplex **25** wurden als Präkatalysatoren in der Polymerisation von Isopren eingesetzt (Abbildung 8).

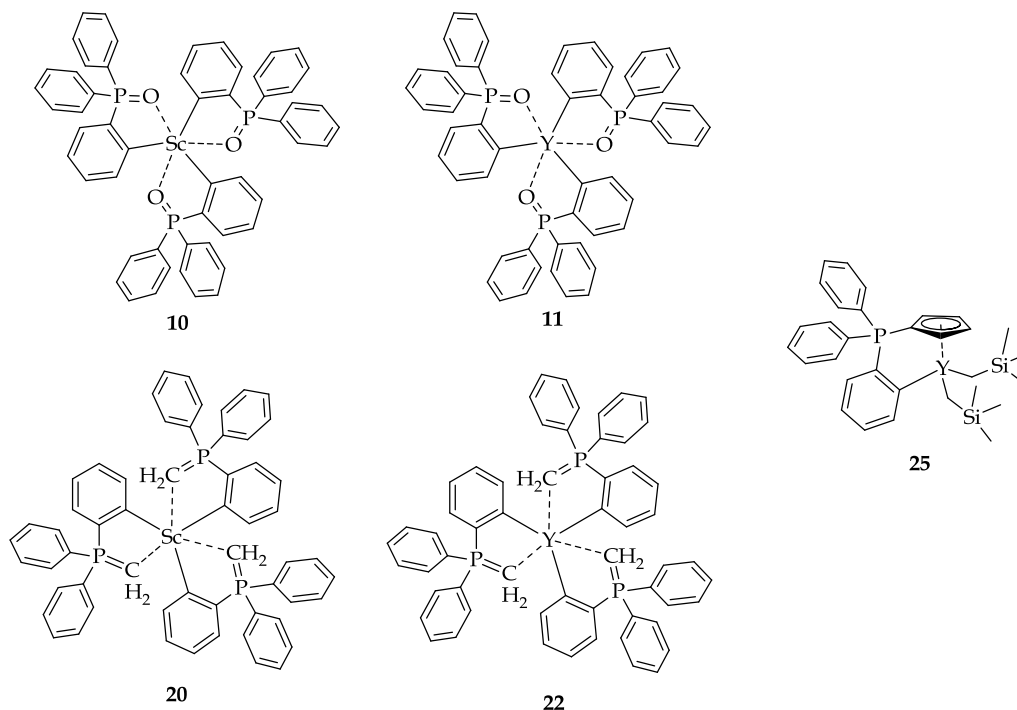


Abbildung 8: In der Polymerisationskatalyse von Isopren eingesetzte Präkatalysatoren.

Hierzu wurden die Präkatalysatoren in Chlorbenzol vorgelegt und mit 1000 Äquivalenten Isopren versetzt. Nachfolgend wurde ein Äquivalent des

Aniliniumborates hinzugegeben. Nach 15 Minuten Reaktionsdauer wurde die Polymerisation durch Zugabe von zehn Äquivalenten Triisobutylaluminium gestartet. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24 Stunden auf 200 mL schwach salzsaures Methanol gegossen. Um eine radikalische Vernetzung des Polyisoprens zu verhindern wurden dem Methanol etwas 2,4-Ditertbutyl-4-methyl-phenol als Radikal-Scavenger zugesetzt. Das Polymerisat wurde abfiltriert und zehn Stunden am Feinvakuum getrocknet. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Alle getesteten Verbindungen zeigten nach Aktivierung eine Aktivität in der Polymerisation von Isopren. In Blindversuchen wurde zudem überprüft, ob bereits eine Polymerisationsaktivität des neutralen Präkatalysators, beziehungsweise nach Umsetzung zu der kationischen Spezies zu beobachten war. Dies war nicht der Fall.

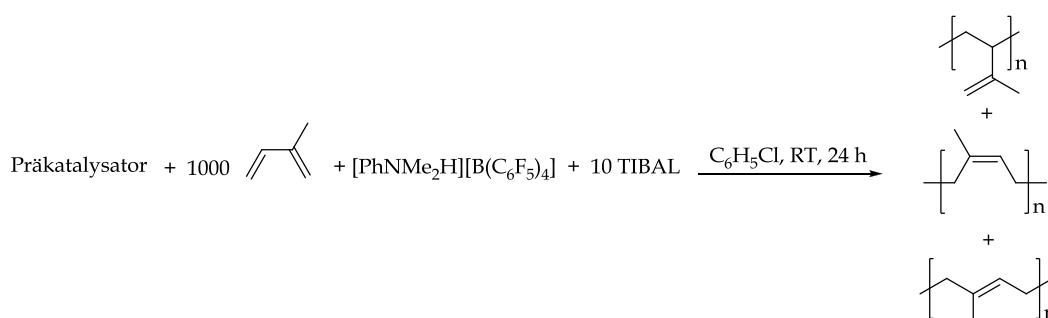


Abbildung 9: Schematische Darstellung der durchgeführten Katalyseversuche.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse des Isoprens.

Katalysator	Ausbeute/mg	Ausbeute/%	PD	M _n /g/mol	T _g /°C	1,4-cis : 3,4 : 1,4-trans / %
[Sc(tppo) ₃] (10)	340	50	---	---	-62.1	92 : 2 : 6
[Y(tppo) ₃] (11)	650	96	1.69	44498	-62.2	75 : 6 : 19
[Sc(tppm) ₃] (20)	260	38	---	---	-56.3	76 : 11 : 14
[Y(tppm) ₃] (22)	680	100	1.60	55582	-55.4	70 : 14 : 16
Verbindung 25	575	85	---	---	-55.6	65 : 19 : 16

* Für die Verbindungen **10**, **20** und **25** wurde in der GPC Messung eine multimodale Verteilung ermittelt.

Für die Scandiumverbindungen **10** und **20** sowie die Dialkylverbindung **25** wurde per GPC-Messungen eine multimodale Verteilung der Kettenlängen ermittelt, so dass hier keine Aussage über die mittlere Kettenlänge M_n und die Polydispersität gemacht werden können. Während [Sc(tppo)₃] (**10**) und [Sc(tppm)₃] (**20**) lediglich Ausbeuten von 50%, beziehungsweise 38% lieferten, konnten die analogen Yttriumverbindungen nahezu quantitative Ausbeuten erzielen. Die Polydispersitäten liegen hier bei moderaten 1.69 (Verbindung **11**) und 1.60 (Verbindung **22**). Auch Verbindung **25** lieferte Polyisopren mit einer multimodalen Verteilung in einer 85%igen Ausbeute. Die Bestimmung der Mikrostruktur kann *via* IR-Spektroskopie, quantitative ¹³C-NMR-Spektroskopie oder ¹H-NMR-

Spektroskopie erfolgen.⁴⁴ Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf ^1H -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Die NMR-Spektren hierzu wurden in CDCl_3 aufgenommen. Die Bestimmung der jeweiligen Anteile verschiedener Verknüpfungsmodi erfolgte durch die Integration der Resonanzen der Methylgruppen. Da in der Regel keine grundliniengetrennten Signale beobachtet wurden, musste das Integral durch Linienformanalyse mit dem Programm MESTRE-C ermittelt werden.⁴⁵ Abbildung 10 zeigt exemplarisch den relevanten Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des mit Verbindung **22** hergestellten Polyisoprens. Hier ist zu erwähnen, dass die Linienformanalyse mit dem Programm WIN-NMR mitunter starke Abweichungen ($\Delta \leq 5\%$) im Vergleich zu den mit MESTRE-C ermittelten Werten lieferte.⁴⁶ Daher kann auch der Vergleich mit literaturbekannten Werten lediglich eine Tendenz aufzeigen.

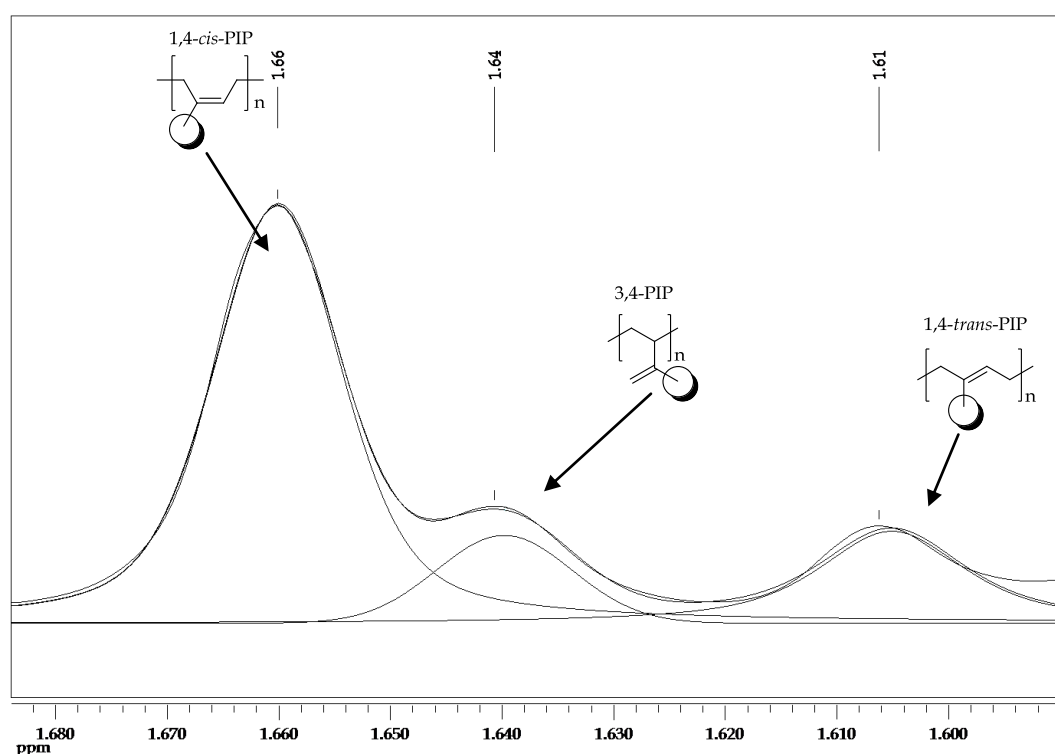


Abbildung 10: Relevanter Bereich des ^1H -NMR-Spektrum des mit Verbindung **22** hergestellten Polyisoprens (300.1 MHz, CDCl_3 , RT).

Aus dieser Analyse geht hervor, dass der überwiegende Anteil in allen fünf Proben aus 1,4-*cis*-Polyisopren besteht. Den höchsten Anteil erzielte hier $[\text{Sc}(\text{tppo})_3]$ (**10**) mit 92%. Die Verbindungen **11**, **20** und **22** lieferten einen 1,4-*cis*-Anteil von 70-76%, während Verbindung **25** eine Selektivität von lediglich 65% 1,4-*cis*-PIP aufweisen konnte. 3,4- beziehungsweise 1,4-*trans*-Polyisopren wurde nur in geringen Mengen nachgewiesen. Das Signal der Methylgruppe eines Polyisoprens mit 1,2-Microstruktur wurde jedoch in keiner Probe beobachtet.

Die Glasstemperatur (T_g) von 1,4-*trans*-Polyisopren beträgt $-53\text{ }^\circ\text{C}$,⁴⁷ während die des 1,4-*cis*-Derivates deutlich niedriger bei $-73\text{ }^\circ\text{C}$ liegt.⁴⁸ DSC-Messungen an Proben des hergestellten Polyisoprens lieferten für die mit den homoleptischen tppo-Komplexen hergestellten Polymere Glasstemperaturen von ca. $-62\text{ }^\circ\text{C}$. Der deutlich

höhere 1,4-*cis*-Anteil von ~17% des mit Verbindung **10** hergestellten Polyisoprens schlägt sich jedoch nicht in der Glastemperatur nieder. Die mit Verbindung **20**, **22** und **25** hergestellten Polyisoprenproben weisen alle einen sehr ähnlichen Glaspunkt von ca. -56 °C auf. Die deutliche Abweichung von dem Glaspunkt des reinen 1,4-*cis*-Polyisoprens lässt sich durch den wesentlich höheren Anteil von 11-19% 3,4-Polyisopren erklären, dessen Glasübergangstemperatur zwischen 35 und 43 °C liegt.⁴⁹

III. ZUSAMMENFASSUNG

Eine Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, neuen Verbindungen wurden zum Einen in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton und *L,L*-Dilactid, und zum Anderen nach Aktivierung in der Polymerisation von Isopren getestet.

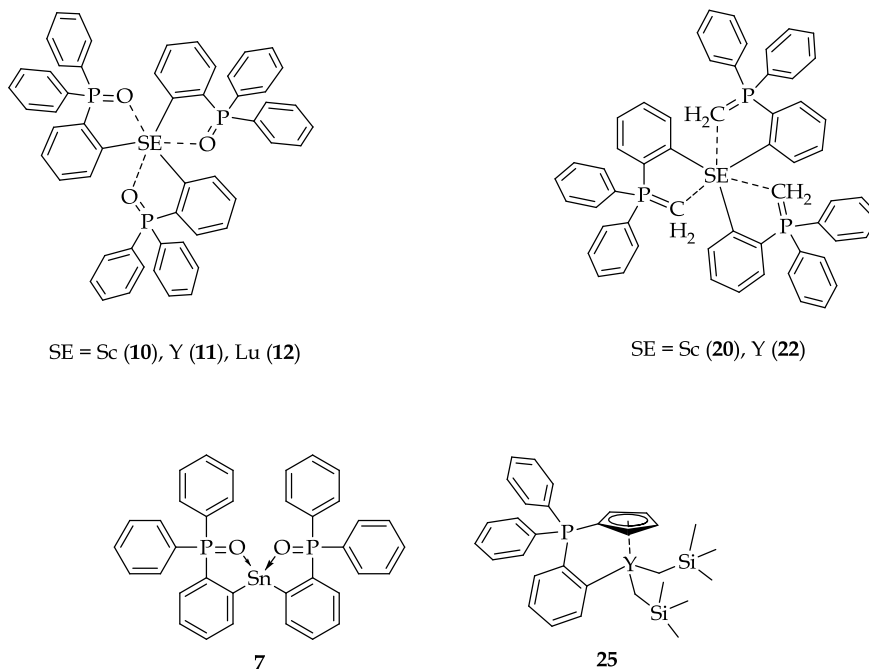


Abbildung 11: Auf Polymerisationsaktivität getestete Verbindungen.

In der Polymerisationskatalyse von ϵ -Caprolacton wurden die homoleptischen tppo-Komplexe des Scandiums, Yttriums und Lutetiums, sowie die tppm-Komplexe des Scandiums und Yttriums eingesetzt.

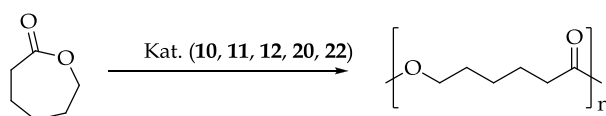


Abbildung 12: Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

Hier konnte in allen Fällen eine deutliche Aktivität in der ROP des Lactons beobachtet werden. Es wurden Polydispersitäten zwischen 1.49 und 2.98 bei Ausbeuten von 65-100% erhalten. Das deutlich beste Ergebnis erzielte $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**10**) mit einer PD = 1.49 bei 100%iger Ausbeute. Der Vergleich mit literaturbekannten, homoleptischen Arylether-Komplexen zeigte vergleichbare Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Polydispersität.

Exemplarisch wurde am Beispiel des $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) untersucht, ob es sich um eine lebende Polymerisation handelt. Durch Probenentnahme und nachträglicher Zugabe weiteren Monomers konnte eine schrittweise Zunahme des

Molekulargewichtes bestätigt werden, was die postulierte lebende Polymerisation bestätigte.

Die ringöffnende Polymerisation von *L,L*-Dilactid wurde mit den Seltenerdmetall-tpo-Komplexen (**10**, **11** & **12**) sowie dem $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) untersucht.

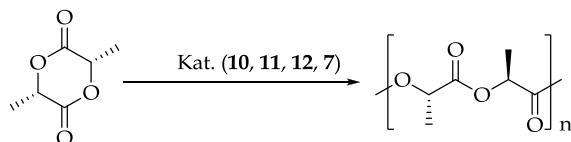


Abbildung 13: Polymerisation von *L,L*-Dilactid.

Auch hier zeigten sich die durchgeführten Versuche erfolgreich. Während die Seltenerdmetall-Komplexe bereits bei Raumtemperatur gute Ausbeuten von bis zu 87% und Polydispersitäten im Bereich von 1.5 lieferten, wurde bei $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) erst bei 100 °C eine Polymerisationsaktivität beobachtet. Die Ergebnisse der seltenerdmetallkatalysierten Polymerisationen sind ebenfalls mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen bezüglich Ausbeuten und Molekulargewichten vergleichbar, während die Polydispersität des in Rahmen dieser Arbeit hergestellten PLA geringfügig breiter war. $[\text{Sn}(\text{tpo})_2]$ (**7**) zeigt unter den getesteten Bedingungen eine gegenüber dem klassisch verwendeten $\text{Sn}(\text{oct})_2$ geringere Polymerisationsaktivität, liefert jedoch PLA mit einer engeren Polydispersität ($\text{PD} = 1.45$).

Die Verbindungen des Yttriums (**11**, **22** & **25**) sowie die des Scandiums (**10** & **20**) zeigten nach der Aktivierung durch stöchiometrische Mengen $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und zehn Äquivalenten TIBAL ebenfalls Potential in der Isoprenpolymerisation.

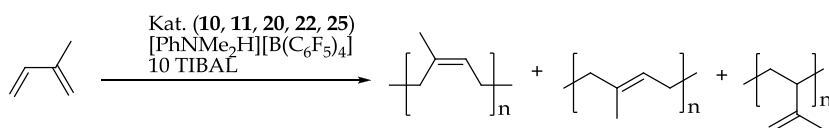


Abbildung 14: Polymerisation von Isopren.

Hier wurden Mischungen von 1,4-*cis*-, 3,4-, und 1,4-*trans*-Polyisopren erhalten. Die höchste 1,4-*cis*-Selektivität zeigte $[\text{Sc}(\text{tpo})_3]$ (**10**) mit 92% jedoch bei einer nur mäßigen Ausbeute von 50% und einer durch GPC-Messungen ermittelten multimodalen Verteilung der Kettenlängen. Eine 100%ige Ausbeute mit monomodaler Verteilung konnte $[\text{Y}(\text{tppm})]$ (**22**) liefern. Hier wurde eine Polydispersität von 1.60 erreicht. Die 1,4-*cis*-Selektivität lag in diesem Fall bei 70%. Auch $[\text{Y}(\text{tpo})_3]$ (**11**) zeigte ein sehr gutes Ergebnis mit 96%iger Ausbeute, einer Polydispersität von 1.69 und einer geringfügig höheren 1,4-*cis*-Selektivität von 75%.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Beschreibung der *allgemeinen präparativen Techniken* sowie der *spektroskopischen und analytischen Methoden* erfolgte in KAPITEL I unter dem Punkt IV.

Synthesevorschriften

ϵ -Caprolacton und Isopren wurden durch zweitägiges Rühren über CaH_2 und nachfolgender Destillation absolutiert. Das absolutierte Isopren wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. *L,L*-Dilactid wurde durch Sublimation unter Argon gereinigt.

Poly- ϵ -caprolacton: Die Polymerisation von ϵ -Caprolacton erfolgte stets bei Raumtemperatur in Toluol.

Es wurde eine Lösung der benötigten Katalysatormenge in 20 mL Toluol hergestellt und schnell mit der entsprechenden Menge ϵ -Caprolacton versetzt. In der Regel konnte eine rasche Zunahme der Viskosität beobachtet werden. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in 200 mL auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Methanol gegossen, wobei das Polymerisat ausfiel. Dieses wurde bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Die Probenvorbereitung für die GPC-Messung erfolgte durch erneutes Auflösen in THF, anschließender Filtration über einen $0.45\text{ }\mu\text{m}$ Spritzenfilter und erneutem Ausfällen in 100 mL auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltem Methanol. Das Polymerisat wurde erneut abfiltriert und bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse von ϵ -Caprolacton.

Katalysator	[M]/[I]	Ausbeute/g	Ausbeute/%	PD	M_n /g/mol
[Sc(tppo) ₃] (10)	150	0.703	65	2.96	55034
[Y(tppo) ₃] (11)	150	1.087	100	1.49	33180
[Lu(tppo) ₃] (12)	150	1.044	97	2.98	29978
[Sc(tppm) ₃] (20)	500	2.330	82	1.74	27370
[Y(tppm) ₃] (22)	500	1.766	75	2.54	17695

Test auf lebende Polymerisation der ROP von ϵ -Caprolacton: Am Beispiel von [Y(tppo)₃] (**11**) sollte gezeigt werden, dass es sich in Falle der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit dieser Substanzklasse um eine lebende Polymerisation handelt. Hierzu wurde eine Startverhältnis Katalysator/Monomer von 1:150 gewählt.

46.405 mg [Y(tppo)₃] (**11**) (0.05 mmol) wurden in 40 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur schnell mit 0.8 mL ϵ -Caprolacton (7.57 mmol) versetzt. Nach einer Stunde wurden 10 mL des Reaktionsgemisches entnommen und in 200 mL auf $0\text{ }^\circ\text{C}$

gekühltes Methanol gegeben. Das ausgefallene Polymerisat wurde abfiltriert und aufgearbeitet.

Dem verbleibenden Reaktionsgemisch wurden weitere 10 mL Toluol zugesetzt um die Viskosität zu erniedrigen. Dann wurden, auf die im Reaktionsgefäß verbliebene Katalysatormenge berechnet, wiederum 150 Äquivalente ϵ -Caprolacton (0.6 mL, 5.68 mmol) zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Nach jeder Probenentnahme wurde das im Reaktionsgefäß verbliebene Katalysator/Monomer-Verhältnis um 150 Äquivalente erhöht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnis des Tests auf lebende Polymerisation.

Probe	Ausbeute/mg	Ausbeute/%	PD	M_n /g/mol	[M]/[I]
Probe 1	56	26	1.20	12699	150
Probe 2	190	44	1.36	16076	300
Probe 3	318	45	1.45	16259	450
Probe 4	340	42	1.50	17804	600

Poly-L-lactid (A): Die Polymerisation von *L,L*-Dilactid erfolgte stets bei Raumtemperatur in Toluol. Das Katalysator/Monomer-Verhältnis wurde 1:150 gewählt.

Die benötigte Katalysatormenge wurde in 10 mL Toluol gelöst und schnell mit 3 mL einer Lösung von *L,L*-Dilactid in THF ($c = 0.99$ mol/L, 2.98 mmol) versetzt. Es wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann das Reaktionsgemisch auf schwach HCl-saures, auf 0 °C gekühltes Methanol gegossen und das Polymerisat ausgefällt. Dieses wurde abfiltriert und bei 40 °C über Nacht getrocknet. Die Probenvorbereitung für die GPC-Messung erfolgte durch erneutes Auflösen in THF, anschließender Filtration über einen 0.45 μ m Spritzenfilter und erneutem Ausfällen in 100 mL auf 0 °C gekühltem Methanol. Das Polymerisat wurde erneut abfiltriert und bei 40 °C getrocknet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse von L-Lactid.

Katalysator	[M]/[I]	Ausbeute/mg	Ausbeute/%	PD	M_n /g/mol
[Sc(tppo) ₃] (10)	150	317	73	---	---
[Y(tppo) ₃] (11)	150	244	57	1.49	4809
[Lu(tppo) ₃] (12)	150	376	87	1.54	6807

Poly-L-lactid (B): 40.000 mg [Sn(tppo)₂] (**7**) (0.06 mmol, 1 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung von 2.57 g *L,L*-Dilactid (18.00 mmol, 300 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in 200 mL schwach HCl-saures, auf 0 °C gekühltes Methanol gegossen wobei das Polymerisat ausfiel. Dieses wurde

über Nacht bei 40 °C getrocknet. Die Probenvorbereitung für die GPC-Messung erfolgte durch erneutes Auflösen in THF, anschließender Filtration über einen 0.45 µm Spritzenfilter und erneutem Ausfällen in 100 mL auf 0 °C gekühltem Methanol. Das Polymerisat wurde erneut abfiltriert und bei 40 °C getrocknet. Es wurden 1.84 g Poly-L-lactid (72%) erhalten.

GPC (THF (+TFA 5 vol%): PD = 1.45; M_n = 80548 g/mol.

Polyisopren: 0.01 mmol des Präkatalysators wurden in 7.8 mL Chlorbenzol vorgelegt und mit 1.0 mL Isopren (10 mmol) versetzt. Daraufhin wurden 8.01 mg [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (0.1 mmol) in 1.0 mL Chlorbenzol hinzugefügt. Nach 15 Minuten wurden 0.2 mL einer Lösung von TIBAL in Toluol (c = 0.058 mol/L, 0.116 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden gerührt. Zum quenchen der Polymerisation wurde schwach HCl-saures Methanol mit wenig 2,4-Ditertbutyl-4-methyl-phenol verwendet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die schwach viskose Reaktionslösung in 100 mL der o.g. methanolischen Lösung gegossen, wobei das Polymerisat ausfiel. Dieses wurde am Feinvakuum für zehn Stunden getrocknet. Die Probenvorbereitung für die GPC-Messung erfolgte durch erneutes Auflösen in 10 mL Dichlormethan, anschließender Filtration über einen 0.45 µm Spritzenfilter und erneutem Ausfällen in 100 mL der o.g. methanolischen Lösung. Das Polymerisat wurde erneut filtriert und am Feinvakuum getrocknet. Das Verhältnis der verschiedenen möglichen Verknüpfungsmodi wurde durch Kurvenanalyse der Methylprotonensignale ermittelt. Das Signal für 1,2-verknüpftes Polyisopren wurde nicht beobachtet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse des Isoprens.

Katalysator	Ausbeute/mg	Ausbeute/%	PD	M_n /g/mol	T_g / °C	1,4-cis : 3,4 : 1,4-trans / %
[Sc(tppo) ₃] (10)	340	50	---	---	-62.1	92 : 2 : 6
[Y(tppo) ₃] (11)	650	96	1.69	44498	-62.2	75 : 6 : 19
[Sc(tppm) ₃] (20)	260	38	---	---	-56.3	76 : 11 : 14
[Y(tppm) ₃] (22)	680	100	1.60	55582	-55.4	70 : 14 : 16
Verbindung 25	575	85	---	---	-55.6	65 : 19 : 16

* Für die Verbindungen **10**, **20** und **25** wurde in der GPC Messung eine multimodale Verteilung ermittelt. Die Polydispersität kann somit nicht bestimmt werden.

V. LITERATUR

1. Chiellini, E.; Solaro, R. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, (4), 305-313.
2. Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, (9), 1078-1085; Fujisato, T.; Ikada, Y. *Macromol. Symp.* **1996**, *103*, (1), 73-83; Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2000**, *12*, (23), 1841-1846.
3. Agarwal, S.; Mast, C.; Dehnicke, K.; Greiner, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, (5), 195-212.
4. Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, (3), 117-132.
5. Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, (12), 6147-6176.
6. Labet, M.; Thielemans, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, (12), 3484-3504.
7. Kricheldorf, H. R.; Lee, S. R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8689-8695; Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 689-695.
8. Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3494-3506; Kageyama, K.; Ogino, S. I.; Aida, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4069-4073; Ko, B. T.; Lin, C. C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8296-8300.
9. Stridsberg, K. M.; Ryner, M.; Albertsson, A. C. *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 41-46.
10. Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B.; O'Keefe, B. J. *Dalton Trans.* **2001**, *15*, 2215-2224; Kadokawa, J.; Iwasaki, Y.; Tagaya, H. *Green Chem.* **2002**, *4*, 14-16.
11. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saundress, I. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1081-1087; Duda, A.; Kowalski, A.; Penczek, S.; Uyama, H.; Kobayashi, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4266-4270.
12. Kricheldorf, H. R.; Behnken, G.; Schwarz, G. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3175-3183.
13. Mata-Mata, J. L.; Gutiérrez, J. A.; Paz-Sandoval, M. A.; Madrigal, A. R.; Martínez-Richa, A. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6926-6942.
14. Kostakis, K.; Mourmouris, S.; Karanikolopoulos, G.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3524-3537.
15. MacDonald, R. T.; Pulapura, S. K.; Svirkin, Y. Y.; Gross, R. A.; Kaplan, D. L.; Akkara, J.; Swift, G.; Wolk, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 73-78; Bankova, M.; Kumar, A.; Impallomeni, G.; Ballistreri, A.; Gross, R. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6858-6866.
16. Kamber, N. E.; Jeong, W.; Gonzalez, S.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1634-1639.
17. Gazeau-Bureau, S.; Delcroix, D.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C.; Magnet, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782-3784.
18. Boiteux, G.; Cuvé, L.; Pascault, J.-P. *Polymer* **1994**, *35*, (1), 173-178.
19. Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, (20), 7359-7370; Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, (3), 702-709; Dong, C.-M.; Qiu, K.-Y.; Gu, Z.-W.; Feng, X.-D. *Macromolecules* **2001**, *34*, (14), 4691-4696.
20. Hofman, A.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1987**, *8*, (8), 387-391; Sosnowski, S.; Slomkowski, S.; Penczek, S.; Reibel, L. *Die Makromolekulare Chemie* **1983**, *184*, (10), 2159-2171; Dubois, P.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, (9), 2266-2270; Hofman, A.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Die Makromolekulare Chemie* **1984**, *185*, (1), 91-101.
21. Tortosa, K.; Hamaide, T.; Boisson, C.; Spitz, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1156-1160; Martin, E.; Dubois, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7094-7099.
22. McLain, S. J.; Drysdale, N. E. *Polym. Prepr.* **1992**, *33*, (1), 174.
23. Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, F.; Zhang, Y. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1995**, *27*, (1), 59-64; Poncelet, O.; Sartain, W. J.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Folting, K.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, (2), 263-267.
24. Khanna, A.; Sudha, Y.; Pillai, S.; Rath, S. *Journal of Molecular Modeling* **2008**, *14*, (5), 367-374.
25. Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P., *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press: Oxford, **1989**; Vol. 4.
26. Taube, R.; Sylvester, G.; Cornelis, B.; Herrmann, W. A., *Applied Homogeneous Catalysis*. VCH: Weinheim, **1996**; Vol. 1.
27. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4 ed.; John Wiley & sons Inc.: **2004**; Vol. 9.
28. Kaita, S.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, (26), 9078-9079; Kaita, S.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, (6), 1539-1541; Kaita, S.; Hou, Z.; Nishiura, M.; Doi, Y.; Kurazumi, J.; Horiuchi, A. C.; Wakatsuki, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, (2), 179-184; Evans, W. J.; Champagne, T. M.; Giarikos, D. G.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2005**, *24*, (4), 570-579.
29. Evans, W. J.; Giarikos, D. G.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2001**, *20*, (26), 5751-5758.

30. Evans, W. J.; Giarikos, D. G.; Allen, N. T. *Macromolecules* **2003**, *36*, (12), 4256-4257.
31. Maiwald, S.; Weißenborn, H.; Sommer, C.; Müller, G.; Taube, R. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *640*, (1-2), 1-9; Barbier-Baudry, D.; Bonnet, F.; Domenichini, B.; Dormond, A.; Visseaux, M. J. *Organomet. Chem.* **2002**, *647*, (1-2), 167-179; Gromada, J.; le Pichon, L.; Mortreux, A.; Leising, F.; Carpentier, J.-F. J. *Organomet. Chem.* **2003**, *683*, (1), 44-55; Bonnet, F.; Visseaux, M.; Pereira, A.; Bouyer, F.; Barbier-Baudry, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, (8), 873-877; Bonnet, F.; Visseaux, M.; Pereira, A.; Barbier-Baudry, D. *Macromolecules* **2005**, *38*, (8), 3162-3169.
32. Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, (42), 14562-14563.
33. Quirk, R. P.; Kells, A. M. *Polym. Int.* **2000**, *49*, (7), 751-756; Boor, J., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerisations*. Academic Press: New York, **1979**; Vol. 17; Fischbach, A.; Perdih, F.; Sirsch, P.; Scherer, W.; Anwender, R. *Organometallics* **2002**, *21*, (22), 4569-4571.
34. Kwag, G. *Macromolecules* **2002**, *35*, (13), 4875-4879.
35. Lv, K.; Cui, D. *Organometallics* **2010**, *29*, (13), 2987-2993.
36. Li, S.; Miao, W.; Tang, T.; Dong, W.; Zhang, X.; Cui, D. *Organometallics* **2008**, *27*, (4), 718-725.
37. Zimmermann, M.; Törnroos, K. W.; Anwender, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, (4), 775-778; Arndt, S.; Beckerle, K.; Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, (45), 7473-7477.
38. Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, (14), 2682-2685.
39. Ihara, E.; Adachi, Y.; Yasuda, H.; Hashimoto, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *569*, (1-2), 147-157.
40. Deng, X.; Yuan, M.; Xiong, C.; Li, X. J. *Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, (8), 1401-1408.
41. Deng, X.; Yuan, M.; Li, X.; Xiong, C. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, (6), 1151-1156.
42. Simic, V.; Spassky, N.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Macromolecules* **1997**, *30*, (23), 7338-7340.
43. Schwach, G.; Coudane, J.; Engel, R.; Vert, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, (16), 3431-3440.
44. Šimák, V. P.; Fahrbach, G. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1971**, *16*, (1), 309-324; Brandolini, A. J.; Hills, D. D., *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*. Marcel Dekker: New York, Basel, **2000**.
45. *Mestec-4.9.9.9*; Mestrelab Research: Santiago de Compostela, **1996-2006**.
46. *1D-Win-NMR*, 6.1.0.0.; Bruker Daltonik GmbH: Bremen, **1999**.
47. Song, J.-S.; Huang, B.-C.; Yu, D.-S. J. *Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, (1), 81-89.
48. Hayes, R. A. J. *Appl. Polym. Sci.* **1961**, *5*, (15), 318-321.
49. Du, G.; Wei, Y.; Ai, L.; Chen, Y.; Xu, Q.; Liu, X.; Zhang, S.; Hou, Z.; Li, X. *Organometallics* **2010**, *30*, (1), 160-170.

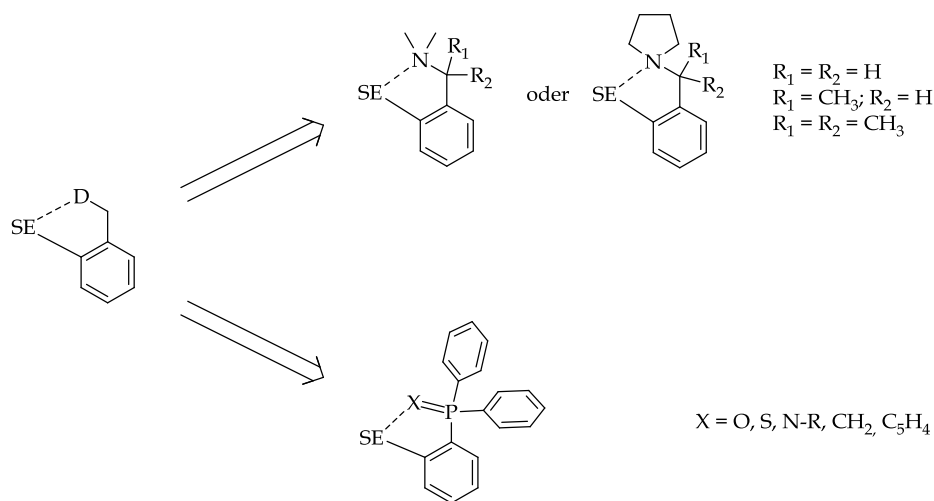
ZUSAMMENFASSUNG

Homoleptische Phenylkomplexe der Seltenerdmetalle $[\text{SEPh}_3(\text{L})_n]$ sind bisher nur für die kleinen Kationen (Sc, Yb, Tm & Er) existent sofern sie durch zusätzliche Donorliganden (THF, DME) stabilisiert werden.

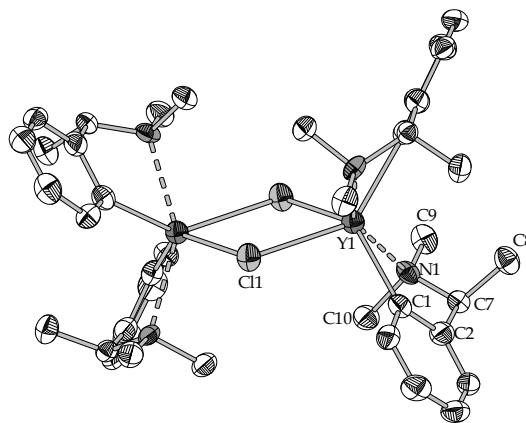
Anfang der 80er Jahre wurden erstmalig homoleptische, chelatstabilisierte Aryl-Komplexe der Seltenerdmetalle mit dem *ortho*-metallierten *N,N*-Dimethylbenzylamin (dmba) beschrieben, zu deren Stabilisierung keine weiteren Donorliganden notwendig waren. Mit diesem Liganden konnten wiederum nur die kleineren Kationen der Seltenerdmetalle (Sc, Y, Lu, Er, Yb) stabilisiert werden. Auf Basis des dmba-Liganden wurden im eigenen Arbeitskreis sterisch wesentlich anspruchsvollere Derivate entwickelt, die in der Lage sind, auch Aryle der großen Seltenerdmetall-Kationen (Sm, Nd) in homoleptischen, salz- und solvatreien Verbindungen zu stabilisieren. Derartige Aryle sind von großem Interesse als Präkatalysatoren für eine Reihe von katalysierten Reaktionen, etwa der Olefinhydroaminierung, 1,3-Dienpolymerisation oder der Polymerisation zyklischer Carbonsäureester, Oxirane oder Acrylate.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Aryl-Liganden mit chelatisierendem Donor (D) in homoleptischen Verbindungen der Seltenerdmetalle zu etablieren.

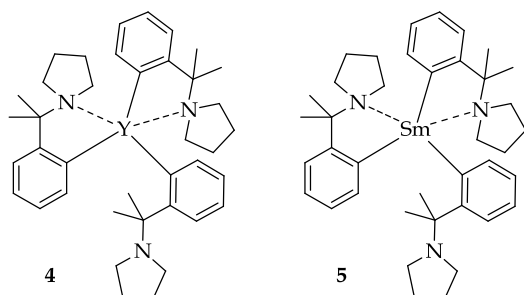
Synthetisiert wurden über den Weg der *ortho*-dirigierten Metallierung neue sterisch anspruchsvolle Liganden, die sich von dem *N,N*-Dimethylbenzylamin-Grundkörper (DMBA) ableiten. Andererseits werden erstmalig homoleptische Triaryle *ortho*-metallierter Triphenylphosphorane beschrieben.



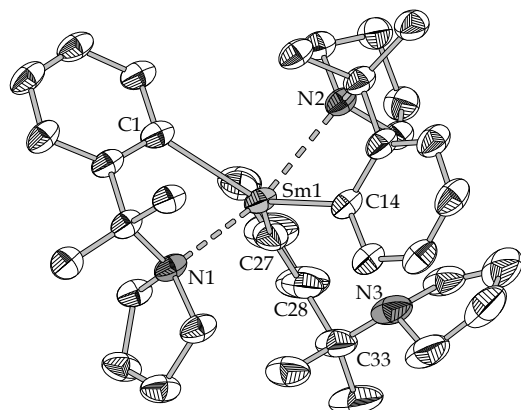
KAPITEL I widmet sich *ortho*-metallierten Benzylaminderivaten. Es wurde die selektive Synthese zweier heteroleptischer Diaryl-chlorido-Verbindungen des Scandiums $[(\text{dmba})_2\text{Sc}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**2**) und Yttriums $[(\text{tmba})_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**3**) beschrieben. Für diese Verbindungsklasse war bisher nur ein Beispiel bekannt. Die Komplexe lassen sich in guter Ausbeute auf dem Wege der Salzeliminierung aus den solvatisierten Seltenerdmetallchloriden und den lithiierten Ligandvorläufern in NMR- und elementaranalytischer Reinheit herstellen. Ihre Attraktivität erlangt diese Verbindungsklasse durch die vielseitige Anwendungsmöglichkeit als Synthesebausteine in Salz- und Areneliminierungsreaktionen. Aus strukturellen Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die dinukleare Natur beider Verbindungen bestätigt werden.



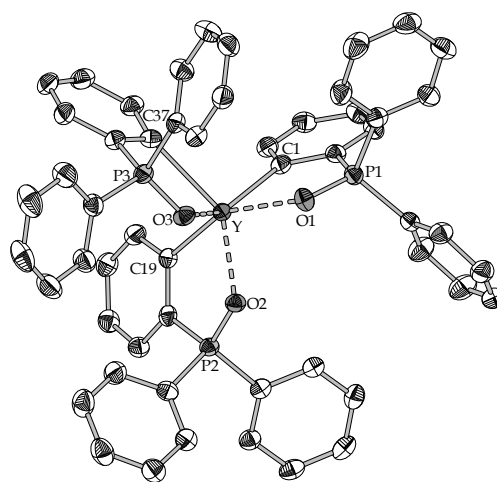
Des Weiteren konnten homoleptische Aryl-Komplexe des Yttriums (**4**) und Samariums (**5**) mit dem neuen, sterisch hoch anspruchsvollen cupy-Liganden erstmalig beschrieben werden. Aus der kristallographischen Analyse ging hervor, dass aufgrund des hohen sterischen Anspruchs nur zwei der drei Pyrrolidyl-



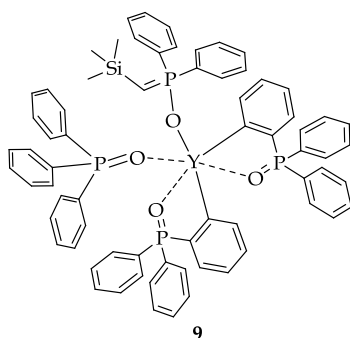
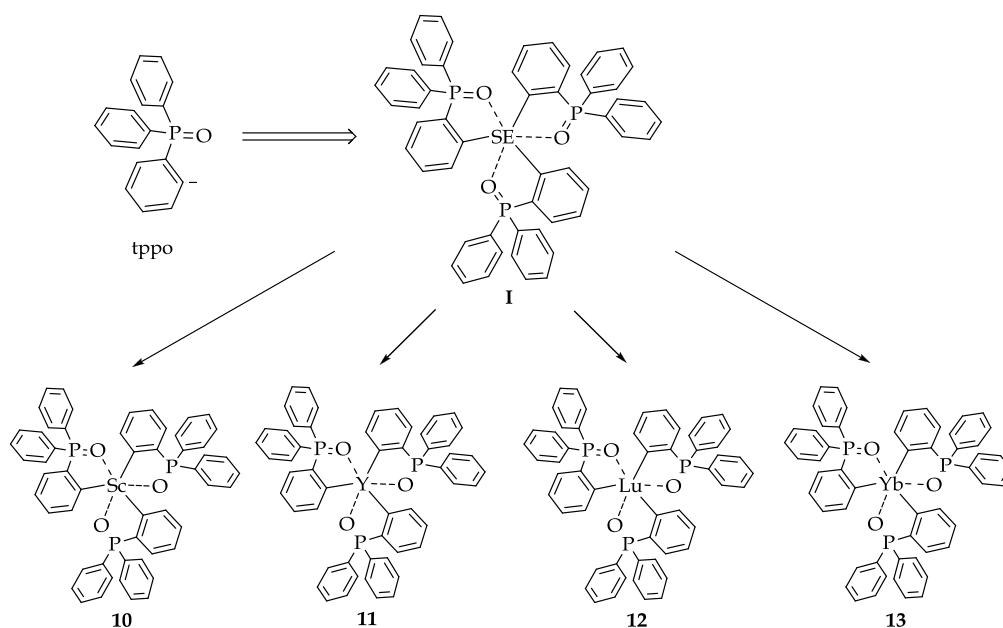
Gruppen in der Lage sind, an das Metallzentrum zu koordinieren. Die daraus resultierende trigonal-bipyramidale Konfiguration mit drei äquatorialen SE-C-Bindungen wurde erstmalig in der Chemie derartiger Chelatliganden beobachtet. Dies führt zu einer NMR-spektroskopisch beobachtbaren Dynamik im Ligandenaustausch. Während die Yttrium-Verbindung **4** in Substanz über Wochen bei Raumtemperatur stabil ist, weist die Samarium-Verbindung **5** eine wesentlich höhere thermische Labilität auf – hier ist eine Lagerung bei maximal 0 °C erforderlich.



KAPITEL II befasst sich primär mit der *ortho*-Metallierung des Triphenylphosphinoxids. Hier konnten über ein *in situ* Syntheseverfahren die homoleptischen tppo-Komplexe des Scandiums (**10**), Yttriums (**11**), Lutetiums (**12**) und Ytterbiums (**13**) erhalten werden. Die Syntheseroute der Wahl verläuft frei von Nebenreaktionen in Tetrahydropyran (THP) durch Präkoordination des Triphenylphosphinoxids an ein Seltenerdmetallchlorid und einer *in situ*

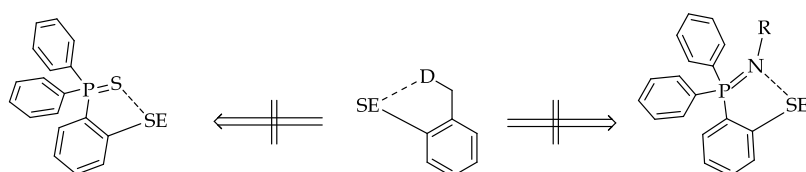
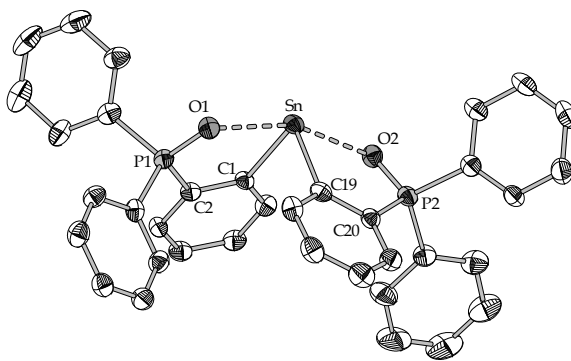


Deprotonierung mittels Phenyllithium. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids liefert die Umkristallisation aus THP NMR- und elementar-analytisch reine Substanzen. Kleine Abweichungen von dieser Methode führen jedoch zu unselektiven Reaktionen. Die kristallographische Analyse der Verbindungen **11** und **12** konnte zudem Einblicke in die Bindungsverhältnisse typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse liefern.



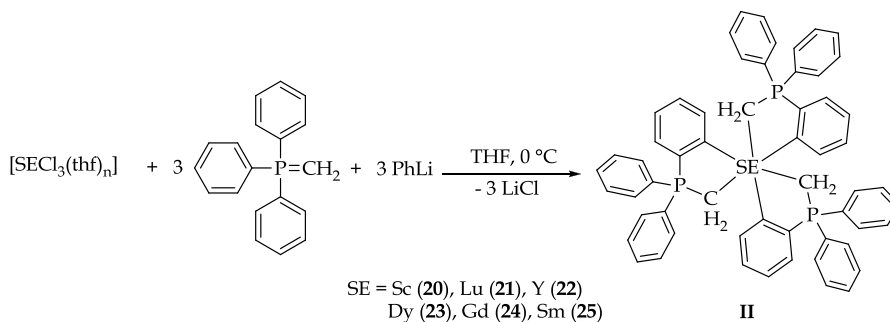
Versuche zur Darstellung der Verbindung **11** über die Alkaneliminierung mit $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ erwiesen sich als unselektiv. Als Nebenprodukt einer solchen Reaktion konnte Verbindung **9** strukturell charakterisiert werden. Dies lieferte Aufschluss über verschiedene Nebenreaktionen, die durch nukleophilen Angriff auf das P-Atom eingeleitet werden.

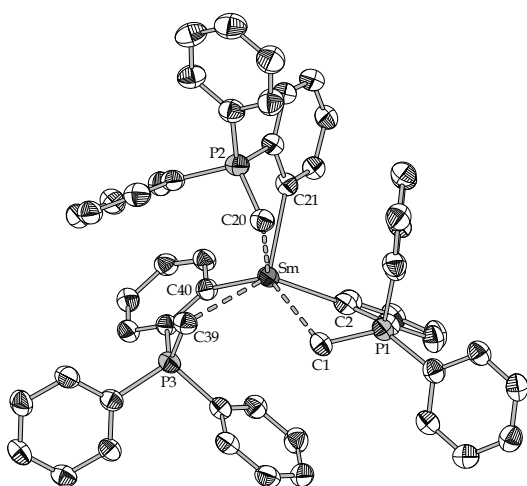
Transmetallierungsreaktionen des Li(tppo) (**6**) mit Seltenerdmetallhalogeniden verliefen stets unselektiv. Erfolgreich hingegen waren derartige Umsetzungen mit den zweiwertigen Kationen des Zinns und des Zinks. Hier konnten die zwei homoleptischen Verbindungen [Sn(tppo)₂] (**7**) und [Zn(tppo)₂] (**8**) isoliert und kristallographisch charakterisiert werden.



Die Einführung eines *ortho*-metallierten Triphenylphosphinsulfids (tpps) in die Komplexchemie der Seltenen Erden scheiterte aufgrund der reduktiven Wirkung von Lithiumorganylen auf die Thiophosphoryl-Gruppe. Versuche zur *ortho*-Metallierung von Triphenyliminophosphoranen zeigten zwar, dass die Lithiierung dieser Position problemlos verläuft. Eine Transmetallierung auf Seltenerdmetall-Kationen liefert aber thermisch höchst labile Verbindungen die aufgrund ihrer hohen Basizität zur Etherspaltung und zu anderen Nebenreaktionen neigen.

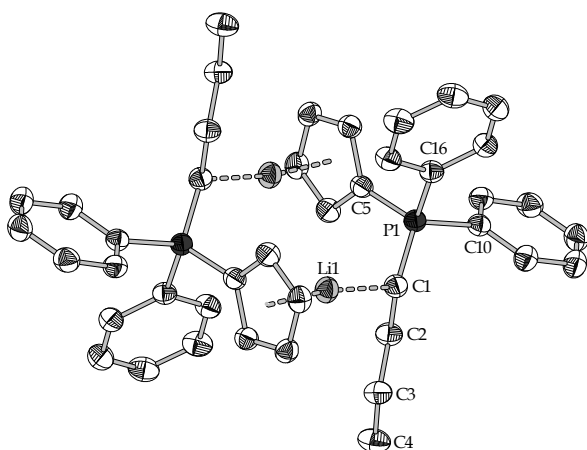
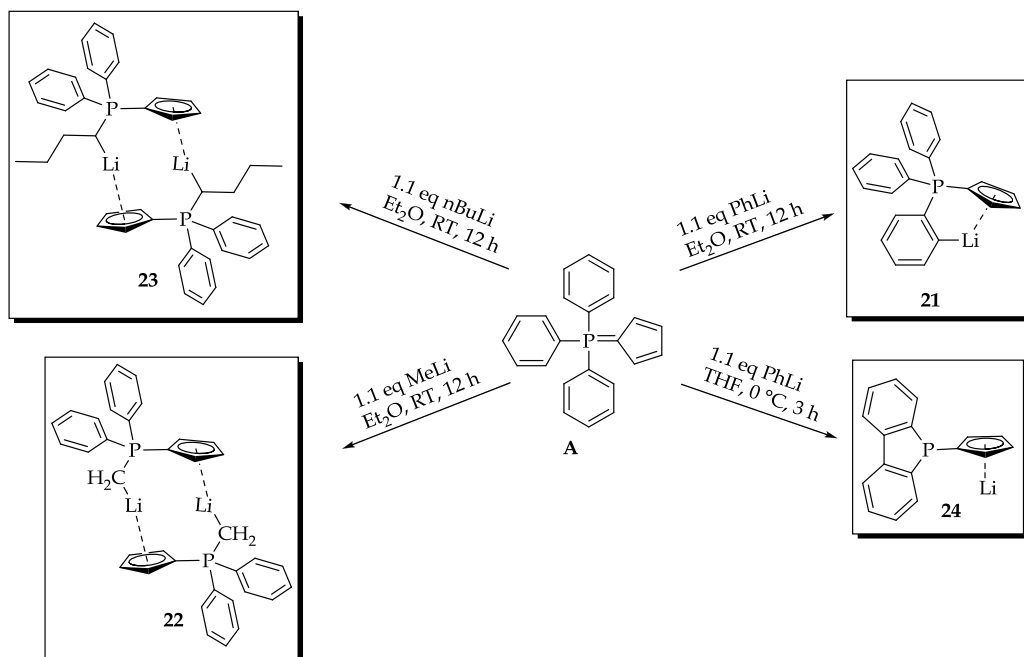
In KAPITEL III werden homoleptische Seltenerdmetallverbindungen des cyclometallierten Triphenylmethylenphosphorans beschrieben. Auch hier konnte eine komfortable *in situ* Methode zur Darstellung dieser Verbindungen etabliert werden. Während das Li(tppm), wie im eigenen Arbeitskreis von K. KORTH gezeigt werden konnte, einer schnellen intramolekularen Zersetzungsreaktion unterliegt, konnten bei Raumtemperatur stabile Verbindungen der Seltenerdmetalle bis hin zu Samarium als größtem Zentralatom über eine Mehrkomponentenreaktion erhalten werden.





Die Molekülstrukturen von **20** bis **25** konnten kristallographisch charakterisiert werden. Hier zeigte sich, dass die Verbindungen **20** bis **22** der kleineren Kationen isostrukturell in der Raumgruppe $R-3$ kristallisieren und es mit dem Wechsel des Zentralatoms von Yttrium zu Dysprosium zu einer Änderung des Kristallsystems kommt. Die Verbindungen **23** bis **25** kristallisieren wiederum isostrukturell in der Raumgruppe $P-1$.

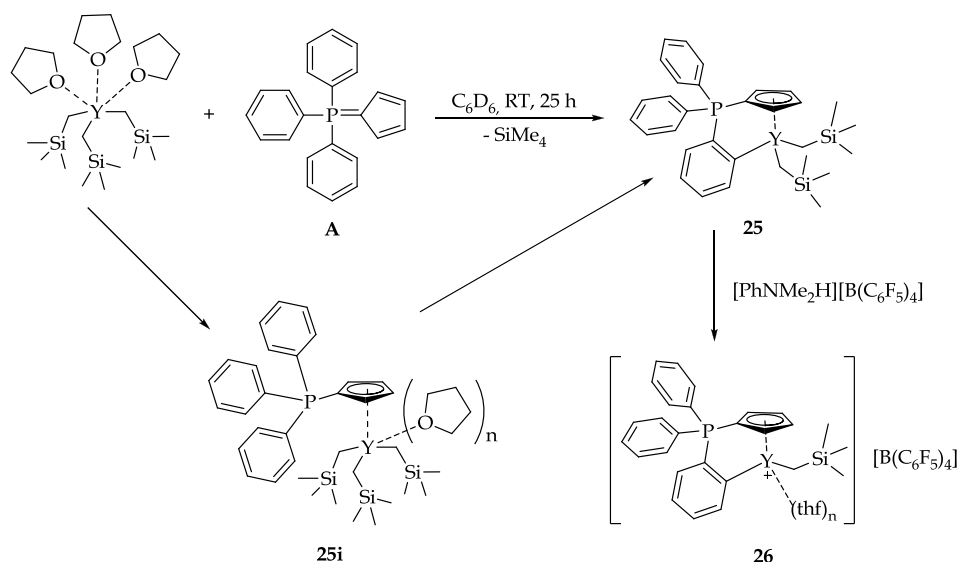
KAPITEL IV befasst sich erstmalig mit der Deprotonierung einer *ortho*-Position des RAMIREZ-Ylids (**A**). Dieser Ligand war bis dato nur als neutraler, zwitterionischer Ligand in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle bekannt. Erste Versuche zur Metallierung wurden mit verschiedenen Lithiumorganylen unternommen.



Während die Umsetzung mit Phenyllithium in Et_2O die eigentliche Zielverbindung **21** lieferte, unterlag diese in polarerem Milieu einer intramolekularen Zersetzungsreaktion und führte zu Verbindung **24**. Umsetzungen mit aliphatischen Lithiumorganylen lieferten nach nukleophiler Substitution am Phosphoratom die α -

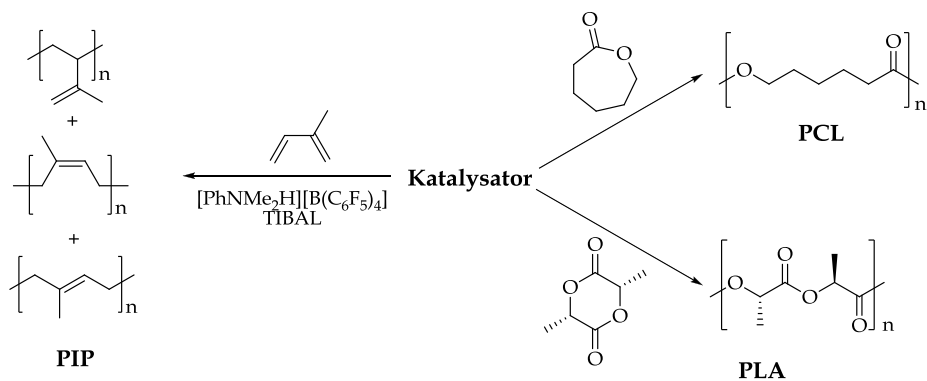
lithiierten Verbindungen **22** & **23**. Anhand von Verbindung **23** konnte die dimere Struktur kristallographisch verifiziert werden.

In 1:1-Umsetzungen des RAMIREZ-Ylids mit den Trialkylen des Typs $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ konnte NMR-spektroskopisch zunächst eine Adduktbildung beobachtet werden, auf die unter Alkaneliminierung die Deprotonierung in *ortho*-Position folgte. Während die Reaktionen mit $\text{SE} = \text{Y}$ und Sm quantitativ abliefen, wurde mit dem kinetisch gehemmten Alkylvorläufer $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ lediglich noch ein 46%iger Umsatz beobachtet. Ausgehend von dem analogen Scandiumvorläufer konnten nur noch ^{31}P -NMR-spektroskopisch Hinweise auf die Zielverbindung erhalten werden. Verbindung **25** sowie das analoge Samariumderivat **27** konnten vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Umsetzungen von Verbindung **25** mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ lieferten unter Abstraktion eines Alkylrestes die entsprechende kationische Spezies **26**.



Das in KAPITEL V beschriebene Polymerisationskatalyse-Screening erwies sich als erfolgreich. Ausgewählte Verbindungen des Typs **I** und **II** sowie Verbindung **25** wurden in der ringöffnenden Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton und *L,L*-Dilactid eingesetzt.

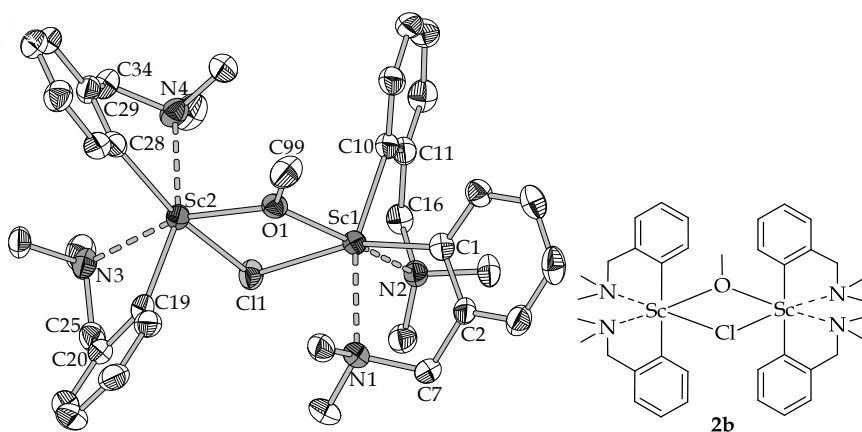
Hier konnte in allen Fällen eine deutliche Aktivität in der ROP des Lactons beobachtet werden. Es wurden Polydispersitäten zwischen 1.49 und 2.98 bei Ausbeuten von 65-100% erhalten. Das deutlich beste Ergebnis erzielte $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) mit einer $\text{PD} = 1.49$ bei quantitativer Ausbeute. Der Vergleich mit literaturbekannten, homoleptischen Arylether-Komplexen zeigte vergleichbare Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Polydispersität.



Exemplarisch wurde am Beispiel des $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) untersucht, ob es sich um eine lebende Polymerisation handelt. Durch Probenentnahme und nachträglicher Zugabe weiteren Monomers konnte eine schrittweise Zunahme des Molekulargewichtes festgestellt werden, was die postulierte lebende Polymerisation bestätigte.

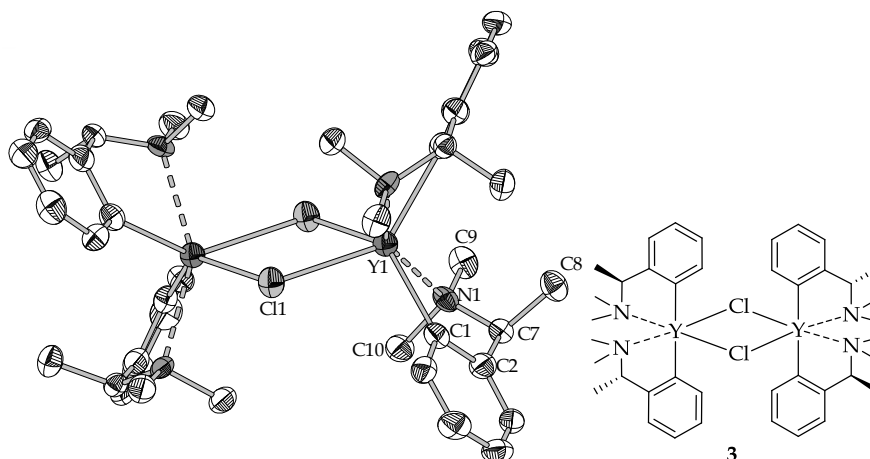
Die ringöffnende Polymerisation von *L,L*-Dilactid wurde mit den Seltenerdmetall-tppo-Komplexen (**10**, **11** & **12**) sowie mit $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (**7**) erfolgreich untersucht. Die Seltenerdmetall-Komplexe lieferten bereits bei Raumtemperatur gute Ausbeuten bis zu 87% und Polydispersitäten im Bereich von 1.5. Die Ergebnisse der seltenerdmetallkatalysierten Polymerisationen sind mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen bezüglich Ausbeuten und Molekulargewicht vergleichbar, während die Polydispersität des in Rahmen dieser Arbeit hergestellten PLA geringfügig breiter war. Im Falle von $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (**7**) wurde erst bei 100 °C eine Polymerisationsaktivität beobachtet. Verbindung **7** zeigt unter den getesteten Bedingungen eine gegenüber dem klassisch verwendeten $\text{Sn}(\text{oct})_2$ geringere Polymerisationsaktivität, liefert jedoch PLA mit einer engeren Polydispersität ($\text{PD} = 1.45$).

Die Verbindungen des Yttriums (**11**, **22** & **25**) sowie die des Scandiums (**10** & **20**) zeigten nach Aktivierung durch stöchiometrische Mengen $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und zehn Äquivalenten TIBAL ebenfalls Potential in der Isoprenpolymerisation. Hier wurden Mischungen von 1,4-*cis*-, 3,4-, und 1,4-*trans*-Polyisopren erhalten. Die höchste 1,4-*cis*-Selektivität von 92% zeigte $[\text{Sc}(\text{tppo})_3]$ (**10**) jedoch bei einer mäßigen Ausbeute von 50% und einer durch GPC-Messungen ermittelten multimodalen Verteilung der Kettenlängen. Eine quantitative Ausbeute mit monomodaler Verteilung konnte $[\text{Y}(\text{tppm})]$ (**22**) liefern. Hier wurde eine Polydispersität von 1.60 erreicht, die 1,4-*cis*-Selektivität lag in diesem Fall bei 70%. Auch $[\text{Y}(\text{tppo})_3]$ (**11**) zeigte ein sehr gutes Ergebnis mit 96%iger Ausbeute, einer Polydispersität von 1.69 und einer geringfügig höheren 1,4-*cis*-Selektivität von 75%.

Strukturlösung von $[(dmba)_2Sc(\mu-Ome)]\{(\mu-Cl)Sc(dmba)_2\}$ (2b) (O. Thomas)

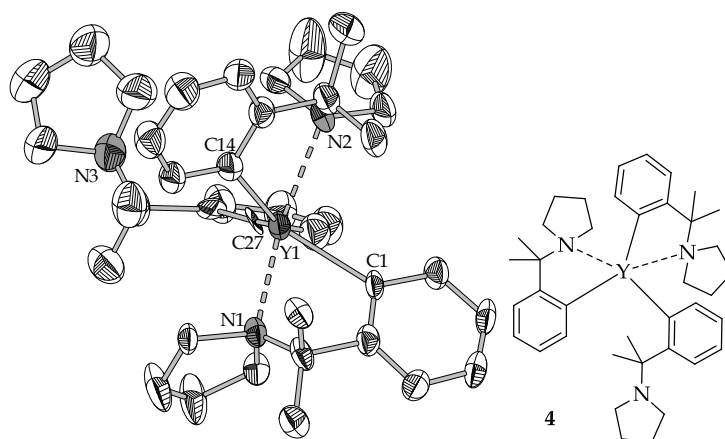
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH032d
Summenformel	$C_{37} H_{51} Cl N_4 O Sc_2$
Molekulargewicht	693.19
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 n$
Zellkonstanten	$a = 8.5347(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$. $b = 15.0292(5)$ Å; $\beta = 90^\circ$. $c = 28.0552(12)$ Å; $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$3598.6(2)$ Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.279 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.485 mm ⁻¹
F(000)	1472
Kristallgröße	$0.2 \times 0.14 \times 0.1$ mm ³
Θ -Bereich	$1.45 - 26.76^\circ$
Indizierungsbereich	$-9 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 19, -35 \leq l \leq 35$
Anzahl der Reflexe	36772
Zahl der unabhängigen Reflexe	7321 [$R(\text{int}) = 0.0530$]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Keine
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	7321 / 1 / 406
Gütefaktor (GooF)	0.789
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0304, wR_2 = 0.0458$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0476, wR_2 = 0.0479$
Flack-Parameter	0.015(18)
Max./min. Restelektronendichte	0.361 und -0.221 e x Å ⁻³

Kommentar: ---

Strukturlösung von $[(dmba)_2Y(\mu-Cl)]_2 \cdot 1.33 Et_2O$ (3) (K. Harms)

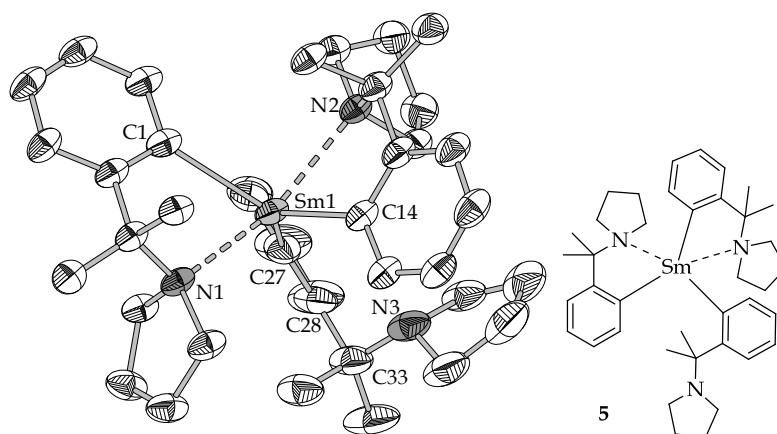
Kristallzüchter	Silas Böttger
Bezeichnung	scb13a
Summenformel	$C_{45.33} H_{69.33} Cl_2 N_4 O_{1.33} Y_2$
Molekulargewicht	940.43
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	$I 2_3$
Zellkonstanten	$a = 20.4405(8)$ Å; $\alpha = 90^\circ$. $b = 20.4405(8)$ Å; $\beta = 90^\circ$. $c = 20.4405(8)$ Å; $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$8540.3(6)$ Å ³
Z	6
Dichte (berechnet)	1.097 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.153 mm ⁻¹
F(000)	2952
Kristallgröße	0.33 x 0.24 x 0.06 mm ³
Θ -Bereich	2.44 - 24.98°.
Indizierungsbereich	$-22 \leq h \leq 6$, $-24 \leq k \leq 22$, $-15 \leq l \leq 24$
Anzahl der Reflexe	4453
Zahl der unabhängigen Reflexe	2141 [R(int) = 0.0578]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter	2141 / 43 / 160
Gütefaktor (GooF)	0.958
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0464$, $wR_2 = 0.0986$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0709$, $wR_2 = 0.1055$
Flack-Parameter	-0.022(16)
Max./min. Restelektronendichte	0.447 und -0.305 e x Å ⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält ein Viertel des Moleküls **3**. Das enthaltene Diethylether-Molekül ist dreifach fehlgeordnet.

Strukturlösung von $[Y(cupy)_3]$ (3) (O. Thomas)

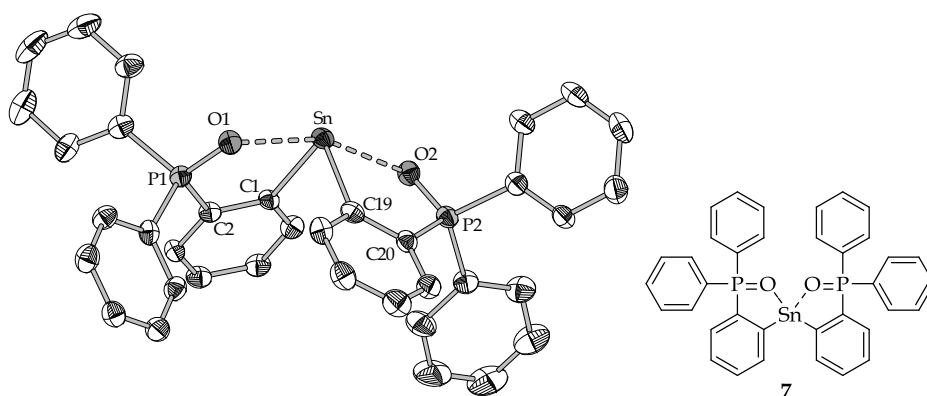
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH029d
Summenformel	C ₈₂ H ₁₁₇ N ₆ O Y ₂
Molekulargewicht	1380.64
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellkonstanten	a = 14.577(7) Å, α = 80.61(5)°. b = 15.957(4) Å; β = 72.14(5)°. c = 17.714(10) Å; γ = 89.98(5)°.
Volumen	3864(3) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.187 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.541 mm ⁻¹
F(000)	1474
Kristallgröße	0.45 x 0.21 x 0.09 mm ³
Θ-Bereich	1.91 - 25.94°.
Indizierungsbereich	-17<=h<=17, -19<=k<=19, -21<=l<=21
Anzahl der Reflexe	37984
Zahl der unabhängigen Reflexe	14022 [R(int) = 0.2119]
Vollständigkeit bis 25.00°	94.2 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	0.7262 und 0.6785
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / restraints / Parameter	14022 / 254 / 820
Gütefaktor (GooF)	0.805
R-Wert [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.1073, wR ₂ = 0.2441
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.2460, wR ₂ = 0.3042
Max./min. Restelektronendichte	1.962 und -1.403 e x Å ⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle der Verbindung **4** und ein Molekül Diethylether. Aufgrund zu geringer Kristallgüte musste der Aromat mit den Atomen C27-C32 mit Hilfe des „isor“ Restraints dargestellt werden.

Strukturlösung von [Sm(cupy)₃] (5) (O. Thomas)

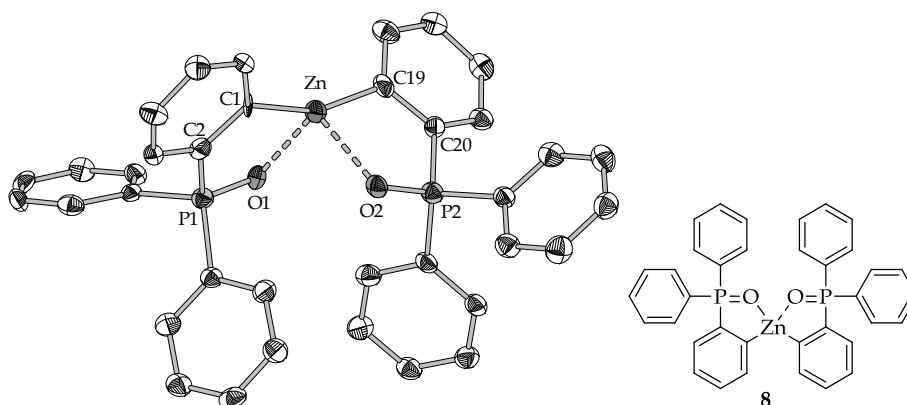
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH166
Summenformel	C ₃₉ H ₅₄ N ₃ Sm
Molekulargewicht	715.20
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Zellkonstanten	<i>a</i> = 14.3528(3) Å; α = 90°. <i>b</i> = 15.9555(4) Å; β = 100.026(2)°. <i>c</i> = 16.1785(4) Å; γ = 90°.
Volumen	3648.40(15) Å ³
<i>Z</i>	4
Dichte (berechnet)	1.302 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.638 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1484
Kristallgröße	0.21 x 0.15 x 0.06 mm ³
Θ -Bereich	1.28 - 26.73°.
Indizierungsbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Anzahl der Reflexe	40754
Zahl der unabhängigen Reflexe	7730 [<i>R</i> (int) = 0.0915]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	0.9841 und 0.7013
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	7730 / 56 / 449
Gütefaktor (GooF)	0.889
<i>R</i> -Wert [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0356, <i>wR</i> ₂ = 0.0844
<i>R</i> -Wert (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0535, <i>wR</i> ₂ = 0.0880
Max./min. Restelektronendichte	1.453 und -1.283 e x Å ⁻³

Kommentar: Der nichtkoordinierende Pyrrolidyl-Rest wurde fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 78:22 verfeinert. Die Darstellung zeigt die Lage mit dem größeren Besetzungsverhältnis.

Strukturlösung von $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$ (7) (O. Thomas)

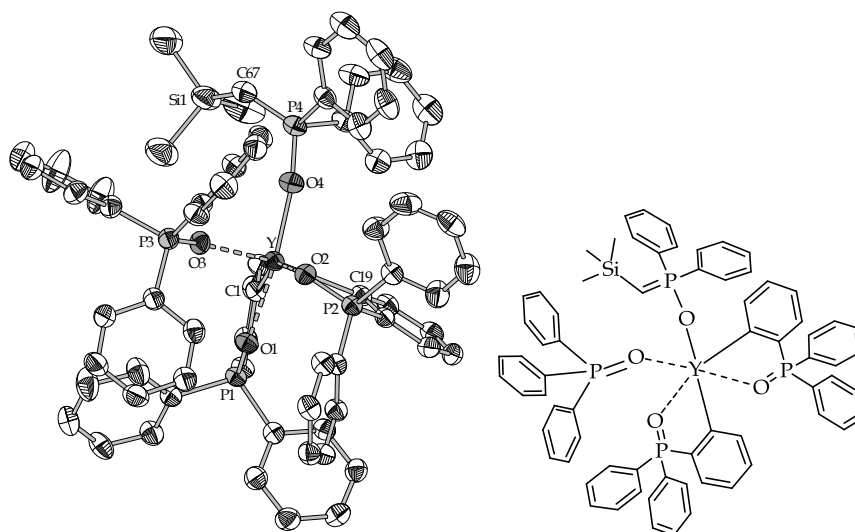
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH050
Summenformel	$\text{C}_{48} \text{H}_{40} \text{O}_2 \text{P}_2 \text{Sn}$
Molekulargewicht	829.43
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 14.6442(3) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ.$ $b = 8.4138(3) \text{ Å}; \beta = 90.251(2)^\circ.$ $c = 31.7659(8) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ.$
Volumen	$3913.95(19) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.408 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.774 mm^{-1}
F(000)	1696
Kristallgröße	$0.45 \times 0.07 \times 0.007 \text{ mm}^3$
Θ -Bereich	$4.70 - 26.77^\circ.$
Indizierungsbereich	$-18 \leq h \leq 18, -10 \leq k \leq 10, -39 \leq l \leq 40$
Anzahl der Reflexe	39241
Zahl der unabhängigen Reflexe	8272 [$R(\text{int}) = 0.0772$]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	0.9364 und 0.811
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / restraints / Parameter	8272 / 0 / 478
Gütefaktor (GooF)	0.981
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.0901$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0715, wR_2 = 0.0990$
Max./min. Restelektronendichte	0.535 und $-0.898 \text{ e} \times \text{Å}^{-3}$

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält neben einer Formeleinheit des Moleküls 7 zwei Äquivalente Benzol.

Strukturlösung von $[\text{Zn}(\text{tppo})_2]$ (8) (O. Thomas)

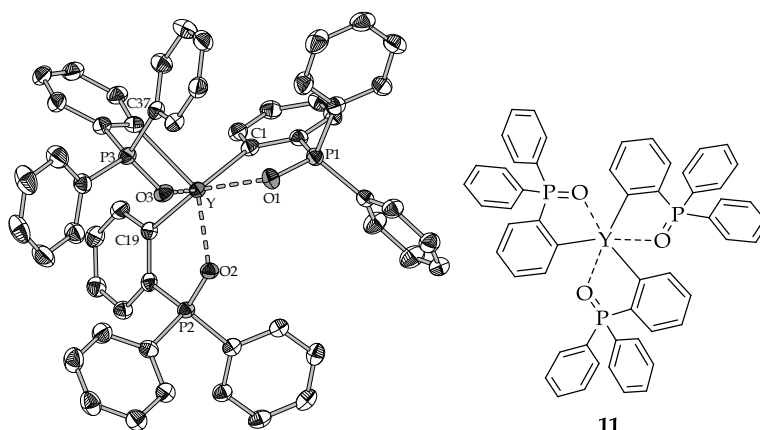
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH048
Summenformel	$\text{C}_{36} \text{H}_{28} \text{O}_2 \text{P}_2 \text{Zn}$
Molekulargewicht	619.89
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 13.3741(11) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 14.6099(8) \text{ Å}; \beta = 98.327(7)^\circ$ $c = 14.9708(14) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Volumen	$2894.4(4) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.423 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.992 mm^{-1}
F(000)	1280
Kristallgröße	$0.2 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Θ-Bereich	$1.91 - 25.00^\circ$
Indizierungsbereich	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$
Anzahl der Reflexe	26741
Zahl der unabhängigen Reflexe	26741 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	1.2657 und 0.6934
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / restraints / Parameter	26741 / 0 / 371
Gütefaktor (GooF)	0.671
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0554, wR_2 = 0.0818$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.1539, wR_2 = 0.1026$
Max./min. Restelektronendichte	$0.541 \text{ und } -0.502 \text{ e \AA}^{-3}$

Kommentar: ---

Strukturlösung von $[Y(tppo)_2(TPPO)(O-PPh_2(CHSiMe_3))]$ (**9**) (O. Thomas)

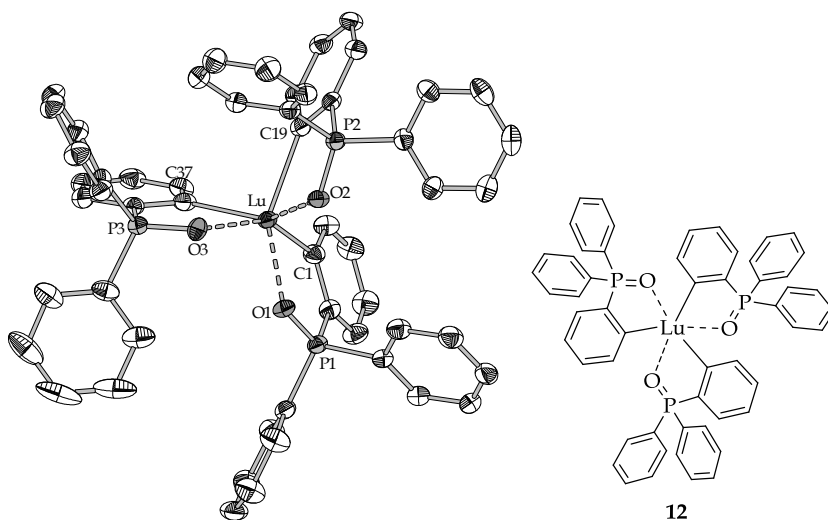
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH079c
Summenformel	C ₈₁ H ₇₉ O ₅ P ₄ Si Y
Molekulargewicht	1373.32
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellkonstanten	a = 12.8120(6) Å; α = 83.482(3)°. b = 13.9312(6) Å; β = 82.964(4)°. c = 22.3003(10) Å; γ = 63.313(3)°.
Volumen	3521.8(3) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.295 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.988 mm ⁻¹
F(000)	1436
Kristallgröße	0.24 x 0.24 x 0.18 mm ³
Θ-Bereich	1.64 - 26.73°.
Indizierungsbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 28
Anzahl der Reflexe	42434
Zahl der unabhängigen Reflexe	14814 [R(int) = 0.0673]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. & min. Transmission	0.8313 und 0.7605
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter	14814 / 0 / 833
Gütefaktor (GooF)	0.890
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0488, wR ₂ = 0.1086
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0828, wR ₂ = 0.1179
Max./min. Restelektronendichte	0.648 und -0.682 e × Å ⁻³

Kommentar: Neben einer Formeleinheit des Moleküls **9** ist in der asymmetrischen Einheit ein Benzolmolekül enthalten. Das Proton H67 wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Strukturlösung von $[Y(tppo)_3]$ (11) (O. Thomas)

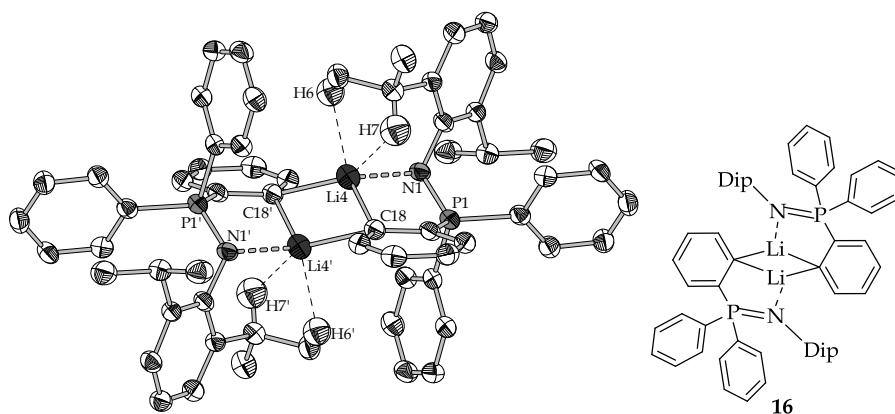
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH093
Summenformel	$C_{59} H_{52} O_4 P_3 Y$
Molekulargewicht	1006.83
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$P 2_1/a$
Zellkonstanten	$a = 14.4820(3) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 17.7836(4) \text{ Å}; \beta = 94.101(2)^\circ$ $c = 19.3122(4) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Volumen	$4960.97(18) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.348 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.320 mm^{-1}
F(000)	2088
Kristallgröße	$0.36 \times 0.33 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Θ -Bereich	$1.56 - 26.73^\circ$
Indizierungsbereich	$-18 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 24$
Anzahl der Reflexe	49176
Zahl der unabhängigen Reflexe	10513 [$R(\text{int}) = 0.0737$]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	0.9695 und 0.5444
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / restraints / Parameter	10513 / 0 / 604
Gütefaktor (GooF)	0.941
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0357, wR_2 = 0.0807$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0518, wR_2 = 0.0851$
Max./min. Restelektronendichte	0.431 und $-0.586 \text{ e} \times \text{Å}^{-3}$

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält neben einer Formeleinheit von **11** ein Molekül THP.

Strukturlösung von [Lu(tppo)₃] (12) (O. Thomas)

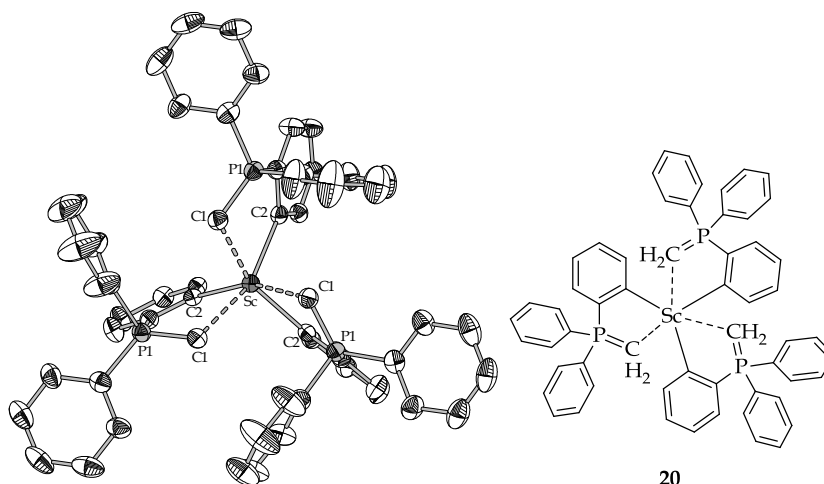
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH110b
Summenformel	C ₇₄ H ₈₂ Lu O ₇ P ₃
Molekulargewicht	1351.28
Temperatur	446(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellkonstanten	<i>a</i> = 11.4691(3) Å; α = 93.949(2)°. <i>b</i> = 14.3439(3) Å; β = 90.486(2)°. <i>c</i> = 19.7816(3) Å; γ = 96.701(2)°.
Volumen	3223.95(12) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.392 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.660 mm ⁻¹
F(000)	1396
Kristallgröße	0.3 × 0.24 × 0.09 mm ³
Θ-Bereich	1.43 - 26.73°.
Indizierungsbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Anzahl der Reflexe	38999
Zahl der unabhängigen Reflexe	13647 [R(int) = 0.0558]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	1.1433 und 0.507
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / restraints / Parameter	13647 / 0 / 766
Gütefaktor (GooF)	1.011
R-Wert [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0357, <i>wR</i> ₂ = 0.0950
R-Wert (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0396, <i>wR</i> ₂ = 0.0966
Max./min. Restelektronendichte	1.527 und -1.721 e × Å ⁻³

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül von **12** und vier Moleküle THP.

Strukturlösung von $[o\text{-LiC}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{P}=\text{N-Dip}]_2$ (16) (M. Elfferding)

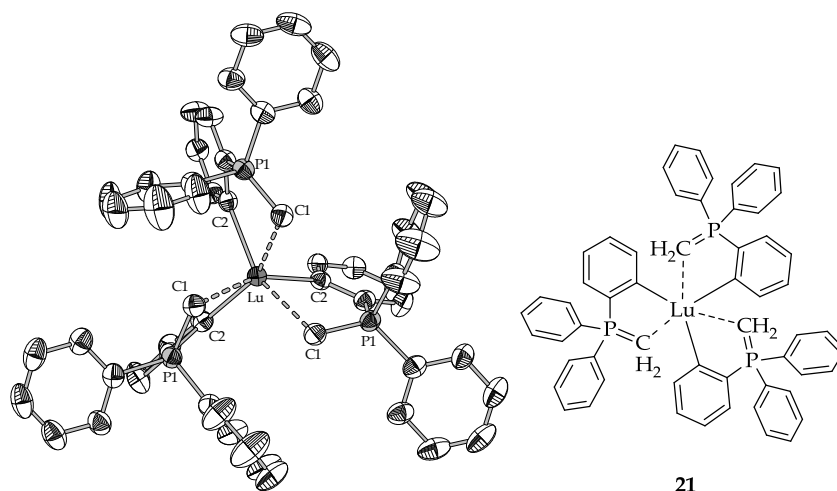
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH005
Summenformel	$\text{C}_{36} \text{H}_{37} \text{Li} \text{N} \text{P}$
Molekulargewicht	521.58
Temperatur	293 K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P -1$
Zellkonstanten	$a = 9.202(5) \text{ Å}; \alpha = 86.826(5)^\circ$ $b = 11.265(5) \text{ Å}; \beta = 83.767(5)^\circ$ $c = 14.296(5) \text{ Å}; \gamma = 85.993(5)^\circ$
Volumen	$1467.9(12) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte (berechnet)	1.180 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.118 mm^{-1}
$F(000)$	556
Kristallgröße	$0.28 \times 0.24 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Θ -Bereich	$1.43 - 26.95^\circ$
Indizierungsbereich	$-10 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$
Anzahl der Reflexe	13340
Zahl der unabhängigen Reflexe	6179 [$R(\text{int}) = 0.0782$]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4 %
Absorptionskorrektur	Keine
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	6179 / 0 / 368
Gütefaktor (GooF)	0.670
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$wR_2 = 0.0744$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0426$
Max./min. Restelektronendichte	$0.186 \text{ und } -0.237 \text{ e x Å}^{-3}$

Kommentar: siehe M. Elfferding, *Dissertation* Philipps-Universität Marburg **2011**, Kristallographischer Anhang, S.693.

Strukturlösung von $[Sc(tppm)_3]$ (**20**) (O. Thomas)

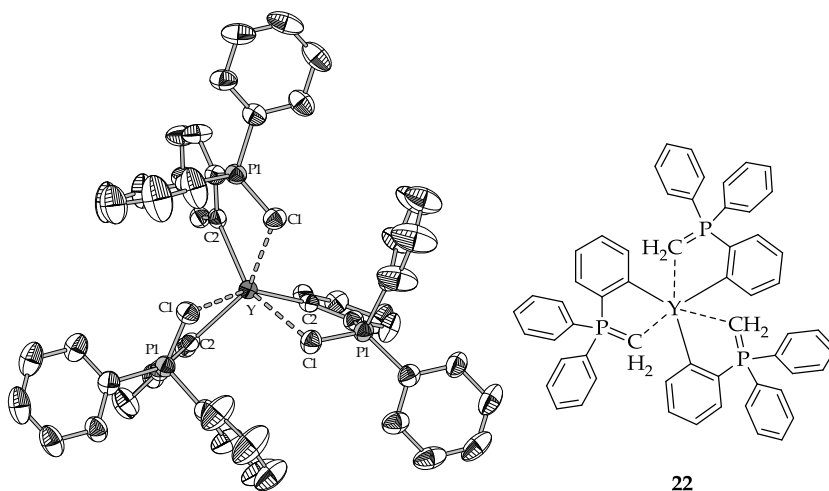
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH162
Summenformel	$C_{64} H_{56} P_3 Sc$
Molekulargewicht	962.96
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zellkonstanten	$a = 19.9558(15)$ Å; $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.9558(15)$ Å; $\beta = 90^\circ$ $c = 25.421(2)$ Å; $\gamma = 120^\circ$
Volumen	$8767.3(12)$ Å ³
Z	6
Dichte (berechnet)	1.094 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.244 mm ⁻¹
F(000)	3036
Kristallgröße	0.15 x 0.12 x 0.09 mm ³
Θ -Bereich	4.47 - 26.77°
Indizierungsbereich	$-25 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 25, -32 \leq l \leq 32$
Anzahl der Reflexe	21762
Zahl der unabhängigen Reflexe	4095 [$R_{int} = 0.0736$]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. & min. Transmission	1.0123 und 0.9469
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	4095 / 86 / 236
Gütefaktor (GooF)	1.017
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0598, wR_2 = 0.1537$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.1018, wR_2 = 0.1736$
Max./min. Restelektronendichte	0.594 und -0.349 e x Å ⁻³

Kommentar: Durch die C_3 -Symmetrie ist die Verbindung **20** nur zu einem Drittel in der asymmetrischen Einheit enthalten. Die Elementarzelle enthält ein dreifach fehlgeordnetes Toluolmolekül, welche lediglich mithilfe der *Restraints* „sadi“, „dfix“, „isor“ und „simu“ dargestellt werden konnte.

Strukturlösung von $[\text{Lu}(\text{tppm})_3]$ (**21**) (O. Thomas)

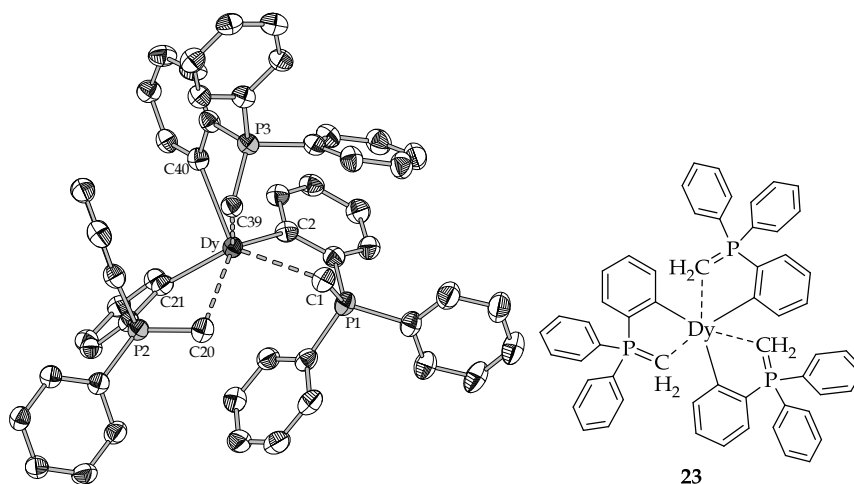
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH153
Summenformel	$\text{C}_{57} \text{H}_{48} \text{Lu} \text{P}_3$
Molekulargewicht	1000.83
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zellkonstanten	$a = 20.0214(8) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 20.0214(8) \text{ Å}; \beta = 90^\circ$ $c = 25.5605(13) \text{ Å}; \gamma = 120^\circ$
Volumen	8873.4(7) Å ³
Z	6
Dichte (berechnet)	1.124 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.779 mm ⁻¹
F(000)	3036
Kristallgröße	0.35 x 0.26 x 0.18 mm ³
Θ -Bereich	1.42 - 26.73°
Indizierungsbereich	$-25 \leq h \leq 23, -25 \leq k \leq 21, -27 \leq l \leq 32$
Anzahl der Reflexe	8817
Zahl der unabhängigen Reflexe	4161 [$R(\text{int}) = 0.0370$]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. & min. Transmission	0.6713 und 0.5809
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	4161 / 0 / 184
Gütefaktor (GooF)	0.952
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0269, wR_2 = 0.0628$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0323, wR_2 = 0.0634$
Max./min. Restelektronendichte	0.626 und -0.646 e x Å ⁻³

Kommentar: Durch die C_3 -Symmetrie ist die Verbindung **21** nur zu einem Drittel in der asymmetrischen Einheit enthalten. Nicht verfeinerbare Restelektronendichte, die vermutlich stark fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen zuzuordnen ist, wurde mittels des „SQUEEZE“ Befehls des Programmes PLATON eliminiert.

Strukturlösung von $[Y(tppm)_3]$ (**22**) (O. Thomas)

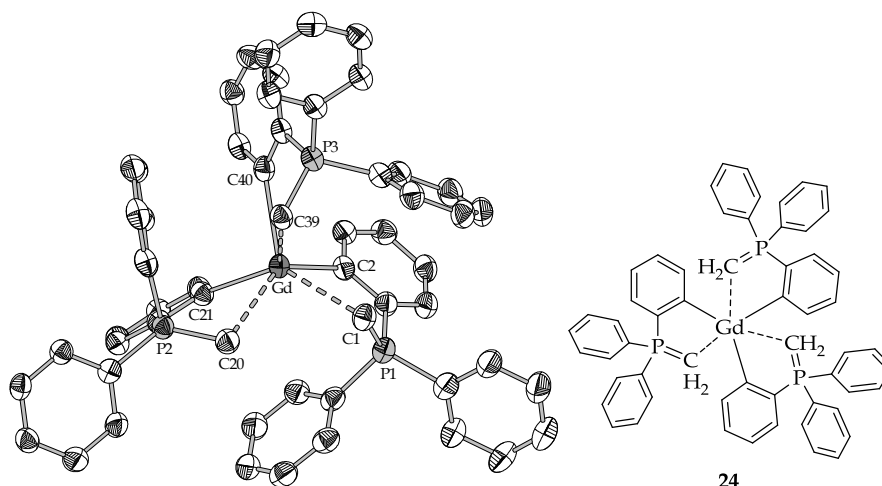
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH142
Summenformel	$C_{57} H_{48} P_3 Y$
Molekulargewicht	914.77
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R \bar{3}$
Zellkonstanten	$a = 20.0848(6) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 20.0848(6) \text{ Å}; \beta = 90^\circ$ $c = 25.6104(6) \text{ Å}; \gamma = 120^\circ$
Volumen	$8947.1(4) \text{ Å}^3$
Z	6
Dichte (berechnet)	1.019 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.087 mm^{-1}
$F(000)$	2844
Kristallgröße	$0.21 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Θ -Bereich	$1.42 - 26.75^\circ$
Indizierungsbereich	$-25 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 23, -32 \leq l \leq 32$
Anzahl der Reflexe	16931
Zahl der unabhängigen Reflexe	4228 [$R(\text{int}) = 0.0656$]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Sphere
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	4228 / 0 / 184
Gütefaktor (GooF)	0.544
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0383, wR_2 = 0.1004$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0637, wR_2 = 0.1149$
Max./min. Restelektronendichte	0.350 und $-0.310 \text{ e \AA}^{-3}$

Kommentar: Durch die C_3 -Symmetrie ist die Verbindung **22** nur zu einem Drittel in der asymmetrischen Einheit enthalten. Nicht verfeinerbare Restelektronendichte, die vermutlich stark fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen zuzuordnen ist, wurde mittels des „SQUEEZE“ Befehls des Programmes PLATON eliminiert.

Strukturlösung von $[Dy(tppm)_3]$ (23) (O. Thomas)

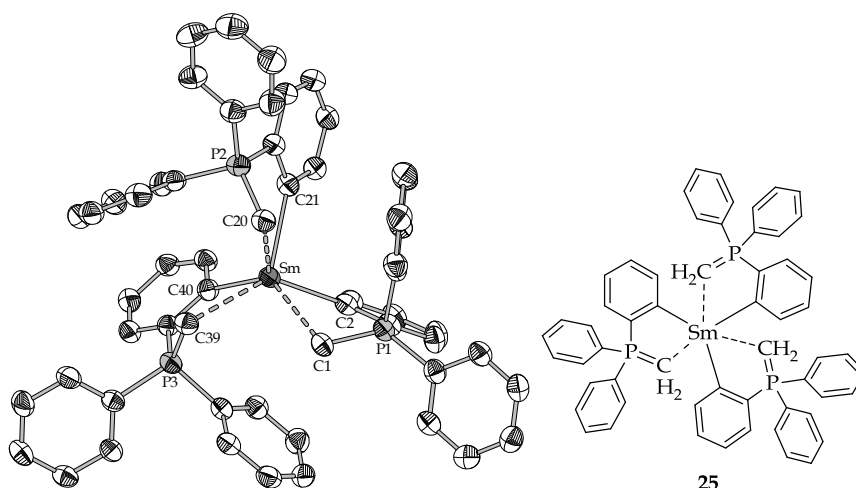
Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH151
Summenformel	$C_{67}H_{59.50}DyP_3$
Molekulargewicht	1120.06
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P -1$
Zellkonstanten	$a = 10.4014(4) \text{ Å}; \alpha = 113.568(3)^\circ$ $b = 16.8153(7) \text{ Å}; \beta = 99.621(3)^\circ$ $c = 18.5046(7) \text{ Å}; \gamma = 92.223(3)^\circ$
Volumen	$2904.8(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte (berechnet)	1.281 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.407 mm^{-1}
F(000)	1145
Kristallgröße	$0.33 \times 0.21 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Θ -Bereich	$1.33 - 26.76^\circ$
Indizierungsbereich	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -23 \leq l \leq 23$
Anzahl der Reflexe	28449
Zahl der unabhängigen Reflexe	12235 [$R(\text{int}) = 0.0606$]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	0.9875 und 0.5884
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / restraints / Parameter	12235 / 84 / 656
Gütefaktor (GooF)	0.927
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.1094$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0530, wR_2 = 0.1125$
Max./min. Restelektronendichte	$1.463 \text{ und } -1.382 \text{ e \AA}^{-3}$

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit sind neben einer Formeleinheit von **23** zwei Toluolmoleküle enthalten welche nur durch Anwendung des Restraints „isor“ darstellbar wurden. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell mit den Verbindungen **24** und **25**.

Strukturlösung von $[Gd(tppm)_3]$ (24) (O. Thomas)

Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH150
Summenformel	$C_{67.50} H_{60} Gd P_3$
Molekulargewicht	1121.31
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P -1$
Zellkonstanten	$a = 10.4014(4) \text{ Å}; \alpha = 113.568(3)^\circ$ $b = 16.8153(7) \text{ Å}; \beta = 99.621(3)^\circ$ $c = 18.5046(7) \text{ Å}; \gamma = 92.223(3)^\circ$
Volumen	$2904.8(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte (berechnet)	1.282 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.263 mm^{-1}
F(000)	1148
Kristallgröße	$24 \times 0 \times 0 \text{ mm}^3$
Θ-Bereich	$1.23 - 26.74^\circ$
Indizierungsbereich	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 23$
Anzahl der Reflexe	29536
Zahl der unabhängigen Reflexe	12302 [$R(\text{int}) = 0.0851$]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Keine
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	12302 / 84 / 656
Gütefaktor (GooF)	0.880
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0465, wR_2 = 0.1118$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0690, wR_2 = 0.1174$
Max./min. Restelektronendichte	$1.271 \text{ und } -1.539 \text{ e \AA}^{-3}$

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit sind neben einer Formeleinheit von **24** zwei Toluolmoleküle enthalten welche nur durch Anwendung des *Restraints „isor“* darstellbar wurden. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell mit den Verbindungen **23** und **25**.

Strukturlösung von $[Sm(tppm)_3]$ (25) (O. Thomas)

Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	OTH146
Summenformel	$C_{71} H_{64} P_3 Sm$
Molekulargewicht	1160.48
Temperatur	446(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P -1$
Zellkonstanten	$a = 10.4202(5) \text{ Å}; \alpha = 113.512(4)^\circ$ $b = 16.8904(8) \text{ Å}; \beta = 99.832(4)^\circ$ $c = 18.5499(9) \text{ Å}; \gamma = 92.138(4)^\circ$
Volumen	$2929.6(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte (berechnet)	1.316 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.125 mm^{-1}
F(000)	1194
Kristallgröße	$0.54 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Θ -Bereich	$1.32 - 26.76^\circ$
Indizierungsbereich	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -23 \leq l \leq 23$
Anzahl der Reflexe	45140
Zahl der unabhängigen Reflexe	12400 [$R(\text{int}) = 0.0623$]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. & min. Transmission	0.9064 und 0.6493
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / restraints / Parameter	12400 / 48 / 678
Gütefaktor (GooF)	0.901
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0387, wR_2 = 0.1031$
R-Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0547, wR_2 = 0.1061$
Max./min. Restelektronendichte	$1.150 \text{ und } -1.039 \text{ e x Å}^{-3}$

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit sind neben einer Formeleinheit von **25** zwei Toluolmoleküle enthalten welche nur durch Anwendung des Restraints „isor“ darstellbar wurden. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell mit den Verbindungen **23** und **24**.